

UNTERSUCHUNGEN
ZUM FEUERALUMINIEREN VON
NIEDRIGLEGIERTEM STAHL

von
Gunther Eggeler

Erlangen 1985

UNTERSUCHUNGEN ZUM FEUERALUMINIEREN VON NIEDRIGLEGIERTEM STAHL

**Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades**

Doktor - Ingenieur

**vorgelegt von
Gunther Eggeler**

Erlangen 1985

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 30.11.1984

Tag der Promotion : 15.02.1985

Dekan : Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter

Berichterstatler : Prof. Dr. H. Kaesche

Prof. Dr. W. Blum

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Stand der Kenntnisse</u>	1
2.1	<u>Technologie des Feueeraluminierens und Einsatz von feueeraluminiertem Stahl</u>	1
2.2	<u>Zusammenstellung einiger werkstoff- wissenschaftlicher Grundlagen</u>	2
2.2.1	Transportvorgänge in einem binären metallischen Modellsystem	2
2.2.2	Ausbildungsform von Phasengrenzflächen	8
2.2.3	Auf- und Abbau von Wachstumsspannungen bei Schichtwachstum	9
2.2.4	Das Zustandsdiagramm Eisen-Aluminium	9
2.2.5	Erstarrung eisenhaltiger Aluminium- schmelzen	11
2.2.6	Das Zustandsdiagramm Aluminium-Silizium	12
2.2.7	Das Zustandsdiagramm Eisen-Aluminium-Silizium	13
2.3	<u>Metallkunde des Feueeraluminierens</u>	15
2.3.1	Aufbau von Feueeraluminierschutzschichten ...	15
2.3.1.1	Ablauf eines Beschichtungsvorgangs und prinzipieller Aufbau einer Feueeraluminier- schutzschicht	15
2.3.1.2	Schutzschichtaufbau auf tauchaluminiertem Eisen und Stahl nach Verwendung anfänglich reiner bzw. eisenhaltiger Aluminium- schmelzen	16
2.3.1.3	Schutzschichtaufbau auf tauchaluminiertem Eisen und Stahl nach Verwendung silizium- haltiger Aluminiumschmelzen	18
2.3.2	Kinetik der Reaktionen beim Tauchen von Eisen und Stahl in Aluminiumschmelzen	20

2.3.2.1	Eisenanreicherung in anfänglich eisen- freien Aluminiumschmelzen beim Schmelz- tauchen von Eisen und Stahl	20
2.3.2.2	Wachstum der η -Phase beim Tauchaluminieren von Eisen und Stahl in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen.....	22
2.3.2.3	Wirkung des Siliziums beim Feueuraluminieren in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen	27
3.	<u>Aufgabenstellung</u>	28
4.	<u>Experimentelles und Auswertung</u>	29
4.1	<u>Versuchsmaterialien</u>	29
4.1.1	Schmelzen	29
4.1.2	Tauchproben	30
4.2	<u>Tauchversuche</u>	31
4.2.1	Versuchsaufbau	31
4.2.2	Versuchsdurchführung	33
4.3	<u>Untersuchungsmethoden</u>	34
4.3.1	Lichtmikroskopie	34
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	35
4.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	35
4.3.4	Röntgenographische Untersuchungen	35
4.3.5	Naßchemische Analysen	35
4.4	<u>Meßwerte</u>	36
4.4.1	Bestimmung von Dickenwerten im Falle un- regelmäßig gewachsener Schichten	36
4.4.2	Bestimmung der mittleren Breite von η -Kristalliten	39
4.4.3	Ermittlung der Eisenkonzentration in er- starrtem Schmelzbadaluminium	40
4.5	<u>Berechnung einer Näherungsgeraden für eine Menge von Punkten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate</u>	41

5.	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	43
5.1	<u>Aufbau von Feuraluminierschutz-</u> <u>schichten</u>	43
5.1.1	Schichtaufbau nach dem Tauchaluminieren von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfäng- lich eisenfreien Aluminiumschmelzen	43
5.1.1.1	η -Phase als Hauptbestandteil der Legierungsschicht	43
5.1.1.2	Ausbildungsform der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminium- überzug	49
5.1.1.3	Nachweis der θ -Phase als Bestandteil der Legierungsschicht	51
5.1.1.4	Nachweis der θ -Phase als Bestandteil des Erstarrungsgefüges des äußeren Aluminium- überzugs	55
5.1.1.5	Kohlenstoffanreicherung im Stahl an der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Stahl	57
5.1.2	Schichtaufbau nach dem Tauchaluminieren von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in eisen- gesättigten Aluminiumschmelzen	57
5.1.3	Schichtaufbau nach dem Tauchaluminieren von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in silizium- haltigen Aluminiumschmelzen mit 2 Gewichts- prozent Silizium	61
5.1.4	Aufbau des äußeren Aluminiumüberzuges nach dem Tauchaluminieren von 13 CrMo 44 in Aluminium technischer Reinheit nach unter- schiedlichen Erstarrungsgeschwindigkeiten ..	64
5.1.5	Aufbau der Legierungsschicht nach dem Schmelztauchen von 13 CrMo 44-Proben mit unterschiedlichen Ausgangsgefügen	66
5.1.6	Einfluß unterschiedlicher Oberflächenvor- behandlungen auf den Aufbau der Legierungs- schicht	69

5.2	<u>Abbau von Wachstumsspannungen in Legierungsschichten nach langen Tauchzeiten bei hoher Temperatur</u>	69
5.3	<u>Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen beim Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw. eisen- gesättigten Aluminiumschmelzen</u>	71
5.3.1	Eisenanreicherung in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen	71
5.3.2	Wachstum von Legierungsschichten beim Schmelz- tauchen von normalgeglühten 13 CrMo 44-Proben in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen bei hoher Temperatur	75
5.3.3	Kinetik des Legierungsschichtwachstums beim Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen im Temperaturbereich von 680°C bis 790°C für Tauchzeiten von 4 s bis 256 s	79
5.3.3.1	Bestimmung des Exponenten n aus dem Zeit- gesetz von Gleichung 2.10	79
5.3.3.2	Beziehungen zwischen den Legierungsschicht- dicken $d_{\max}$, d_{mit} und d_{fl}	82
5.3.3.3	Betrachtungen zur Stabilität der Grenz- flächen zwischen Legierungsschicht und Stahl	84
5.3.3.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_s des Legierungsschichtwachstums	86
5.3.3.5	Temperaturabhängigkeit der Geschwindig- keitskonstanten des Legierungsschicht- wachstums	91
5.3.4	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus einem Tauchversuch in einer eisengesättigten Aluminiumschmelze bei 786°C	94

5.4	<u>Abhängigkeit der mittleren Breite von η-Kristalliten von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit</u>	97
5.5	<u>Wirkung von zwei Gewichtsprozent Silizium in der Aluminiumschmelze auf das Legierungsschichtwachstum und die Eisenanreicherung in der Schmelze</u>	99
6.	<u>Zusammenfassung</u>	101
7.	<u>Literaturverzeichnis</u>	105



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0021

1. Einleitung

Das Feualuminieren (hot dip aluminizing) ist ein Schmelztauchverfahren, bei dem Stahl mit Aluminium beschichtet wird, um ihn vor Korrosion zu schützen. Die Vorgänge beim Tauchen in die Aluminiumschmelze und beim anschließenden Ausziehen bestimmen den Aufbau der Schutzschicht.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung dieser Vorgänge am Beispiel des Feualuminierens von niedriglegiertem Stahl (13CrMo 44) in reinen, eisenhaltigen bzw. siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen im Temperaturbereich von 670⁰C bis 800⁰C.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, angesichts uneinheitlicher und teilweise gegensätzlicher Literaturangaben zu einem geschlossenen Gesamtbild der die Schutzschichtbildung beim Feualuminieren kontrollierenden Prozesse beizutragen.

2. Stand der Kenntnisse

2.1 Technologie des Feualuminierens und Einsatz von feualuminisiertem Stahl

Das Feualuminieren stellt heute keine technologische Neuheit mehr dar. In Übersichtsartikeln /1-7/ und Fachbuchabschnitten /8, 9/ findet man diskontinuierliche und kontinuierliche Verfahrensvarianten beschrieben.

Aluminium weist gute Korrosionsbeständigkeit in neutralen, wässrigen Phasen (wenn nicht Lochfraß eintritt /10/) und in heißen Gasen /11/ auf. Folglich zeigt feualuminierter Stahl, dessen Oberfläche aus mitausgezogenem und dann erstarrtem Schmelzbadaluminium besteht, gute Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion /12/ und (mindestens bis zum Schmelzpunkt des Aluminiums) gegen Hochtemperaturoxidation /13/ und Hoch-

Im System gibt es die intermetallischen Phasen κ und ρ , die beide einen engen Homogenitätsbereich aufweisen. Als Schmelze kann B etwas A lösen. ρ und B bilden ein Randeutektikum.

Die im Folgenden für dieses einfache Modellsystem angegebenen Beziehungen können später zur Beschreibung der Vorgänge beim Tauchaluminieren benutzt werden.

Bei der Temperatur T_R bringt man nun das Metall A in Kontakt mit der reinen Metallschmelze B. Zunächst muß festgestellt werden, daß das Zustandsdiagramm für den Gleichgewichtszustand keine Auskunft darüber gibt, ob alle thermodynamisch möglichen Phasen im Verlauf des einsetzenden Interdiffusionsprozesses tatsächlich entstehen /16, 17/. Welche Phasen auftreten und wie groß deren Wachstumsgeschwindigkeiten sind, hängt von den jeweiligen Diffusionsbedingungen, von der jeweils zur Verfügung stehenden Triebkraft und von den jeweiligen Keimbildungsbedingungen ab. Weiter sei darauf hingewiesen, daß im Falle des Diffusionspaares AB im Verlauf einer festkörperseitigen Schichtbildung kein Zweiphasengebiet (gemeint ist eine Schicht, deren Gefüge aus statistisch verteilten κ - und ρ -Körnern besteht, deren mittlere Korngröße klein gegen die Schichtdicke ist) wachsen kann, da dort keine Triebkraft für den Stofftransport zur Verfügung stünde. Diesbezüglich anderslautende Angaben von Senatorski /71/ für den Fall des festkörperseitigen Schichtwachstums beim Tauchaluminieren von unlegiertem Stahl sind unzutreffend. Im vorliegenden Fall sei die Keimbildung für die intermetallischen Phasen κ und ρ unproblematisch. Die Phasengrenzreaktionen seien nicht gehemmt und sollen sich im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Ferner stehe für das Wachstum beider Phasen ausreichend Triebkraft zur Verfügung. Dann wachsen festkörperseitig die beiden intermetallischen Phasen, während in der anfänglich reinen Schmelze B die Konzentration von A ansteigt. Die Phase κ möge wegen besserer Transportbedingungen viel schneller wachsen als die Phase ρ . Nach der Zeit t_R liegt der in Abb. 2 dargestellte Konzentrationsverlauf über dem Ort vor. Die Konzentrations sprünge an

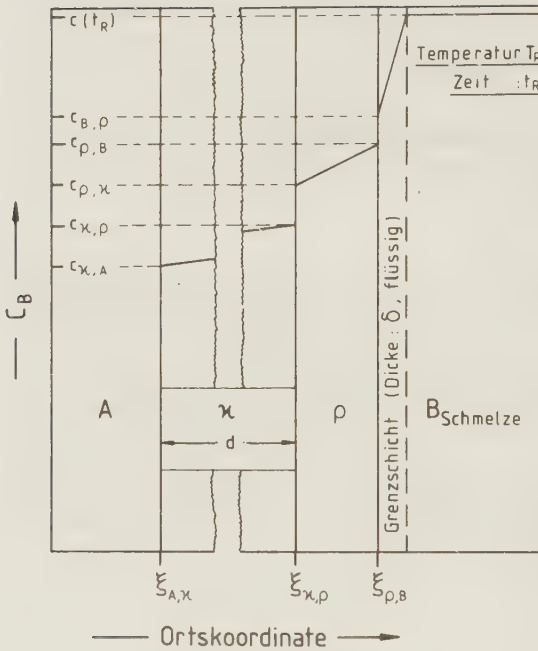


Abb. 2:

Konzentrationsverlauf über dem Ort nach Reaktion von festem Metall A mit flüssigem Metall B

den Phasengrenzen entsprechen den Gleichgewichten, die das Zustandsdiagramm angibt.

κ wächst, indem entweder A in Richtung auf die Schmelze B, B in Gegenrichtung oder beide gegeneinander diffundieren. Kann man die Auflösungsvorgänge am schmelzseitigen Rand vernachlässigen, gehorcht das Schichtdickenwachstum von κ bei geschwindigkeitsbestimmender Diffusion dem parabolischen Zeitgesetz:

$$d(t) = k_s \cdot t^{1/2} \quad (2.1)$$

mit:

d : Dicke der κ -Phase

k_s : Geschwindigkeit des κ -Schichtwachstums

t : Zeit

Beispiele für parabolisches Schichtdickenwachstum intermetallischer Verbindungen in den Systemen Au-Sn, Cd-Cu und Fe-Zn wurden schon von Tamman und Rocha /18/ gefunden.

Häufig findet man für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_s von der absoluten Temperatur ein Arrheniusverhalten:

$$k_s(T) = k_s(T_0) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.2)$$

mit:

$k_s(T_0)$: Wert der Geschwindigkeitskonstanten
 k_s bei der Temperatur T_0

ΔH : scheinbare Aktivierungsenergie

R : Gaskonstante

T : absolute Temperatur

Die Geschwindigkeitskonstante k_s ist eine Funktion mehrerer kinetischer und thermodynamischer Größen. Für den einfachen Fall der diffusionskontrollierten Bildung der intermetallischen Phase A_nB_m zwischen reinem A und reinem B erhält man für k_s aus Gleichung 2.1 /19/:

$$k_s = \left(2 \cdot \left(\frac{D_A}{n} + \frac{D_B}{m}\right) \cdot \frac{\Delta G_{A_nB_m}}{(n+m) RT}\right)^{1/2} \quad (2.3)$$

mit:

D_A, D_B : Komponentendiffusionskoeffizient von A, B

$\Delta G_{A_nB_m}$: Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung von A_nB_m aus A und B (thermodynamische Triebkraft)

Die scheinbare Aktivierungsenergie ΔH in Gleichung 2.2 ist daher wohl von praktischer Bedeutung, kann aber keinem atomistischen Vorgang zugeordnet werden.

Viele intermetallische Phasen weisen eine starke Anisotropie hinsichtlich der Diffusionsbedingungen auf. Beim Wachstum solcher intermetallischer Phasen findet man häufig Wachstums-

texturen /20/. Das gerichtete Wachstum der Phase Al_5Fe_2 (η -Phase) bei der Reaktion von Eisen oder unlegiertem Stahl mit Aluminiumschmelzen ist ein Lehrbuchbeispiel /14, 19/ für eine solche Wachstumstextur.

Zur Ableitung eines Zeitgesetzes für die Konzentrationsanreicherung von A in der Schmelze B wird von folgenden Bedingungen ausgegangen /21/: Der Festkörper liegt als großer Kristall mit planarer Oberfläche vor. Natürliche Konvektion sorgt dafür, daß sich im Inneren der Schmelze B kein Konzentrationsgradient aufbaut. Unmittelbar an der Festkörperoberfläche "haftet" eine ruhende Flüssigkeitsgrenzschicht der Dicke δ . Die Phasengrenzreaktion ist im Gleichgewicht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abdiffusion von A durch diese Grenzschicht. Unmittelbar an der Festkörperoberfläche stellt sich die Sättigungskonzentration c_s ein. Im Inneren der Schmelze herrscht die Konzentration $c_A(t)$ und der Konzentrationsgradient in der ruhenden Flüssigkeitsgrenzschicht ist konstant. Dann erhält man aus dem 1. Fick'schen Gesetz für den Fluß der Teilchen A durch die Flüssigkeitsgrenzschicht:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 \cdot S}{V} \cdot (c_s - c_A(t)) \quad (2.4)$$

mit:

$\frac{dc_A}{dt}$: zeitliche Konzentrationsänderung von A in der Schmelze

k_1 : Geschwindigkeitskonstante der A-Anreicherung in der Schmelze

S : Oberfläche des Festkörpers

V : Volumen der Schmelze

c_s : Sättigungskonzentration von A in der Schmelze B ($= c_{B, \rho}$)

$c_A(t)$: Konzentration von A in der Schmelze B zur Zeit t

Für k_1 in Gleichung 2.4 gilt:

$$k_1 = \frac{D_{A'}}{\delta} \quad (2.5)$$

mit:

$D_{A'}$: Komponentendiffusionskoeffizient der Teilchensorte A in der Schmelze

δ : Dicke der Grenzschicht

Als Lösung von Gleichung 2.4 erhält man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß zu Versuchsbeginn die Konzentration von A in der Schmelze Null ist:

$$c_A(t) = c_s \cdot \left(1 - \exp \left(- \frac{k_1 \cdot S}{V} \cdot t \right) \right) \quad (2.6)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{dc_A}{dt}$ in (2.4) ergibt sich hauptsächlich aus den Temperaturabhängigkeiten von k_1 und c_s (Liquiduslinie). Die prinzipiell mitzubberücksichtigenden Temperaturabhängigkeiten der Festkörperoberfläche S und des Schmelzvolumens V aufgrund thermischer Ausdehnung liefern einen vergleichsweise kleinen Beitrag. k_1 hängt über δ und $D_{A'}$ von der Temperatur ab. Mit steigender Temperatur wird man bei sinkender Viskosität mit kleineren Werten für δ rechnen müssen. $D_{A'}$ wächst mit steigender Temperatur. Häufig wird das quasikristalline Modell, welches eine Arrheniusbeziehung liefert, zur Darstellung von Meßwerten zur Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten in metallischen Schmelzen verwendet, es gilt jedoch als veraltet. Neuere Modelle zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in metallischen Schmelzen (Modell des freien Volumens, Fluktuationstheorien) stimmen alle mehr oder weniger gut mit den experimentellen Werten überein, die verhältnismäßig hohen Fehlergrenzen der experimentellen Daten gestatten jedoch nicht, das eine oder andere Modell auszuschließen /22/.

2.2.2 Ausbildungsform von Phasengrenzflächen

Bei Reaktionen von festen metallischen Legierungen mit Metallschmelzen können sich sowohl ebene als auch stark zerklüftete Grenzflächen ausbilden. Harrison und Wagner /23/ erläuterten das Zustandekommen einer zerklüfteten Grenzfläche am Beispiel der Reaktion einer festen Legierung AB mit einer Metallschmelze C, in der nur A löslich ist: In Abb. 3 ist eine kleine Störung der ebenen Grenzfläche zwischen der festen Legierung AB und der Metallschmelze C dargestellt. Soll A in Lösung gehen, muß es sowohl im Festkörper als auch in der Schmelze diffundieren.

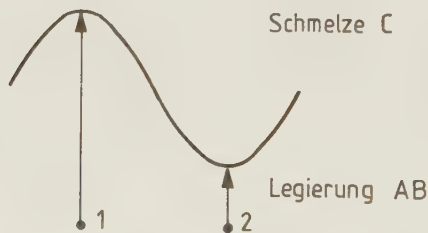


Abb. 3: Grenzfläche mit kleiner Störung

Die Diffusion im Festkörper ist dabei geschwindigkeitsbestimmend. In Abb. 3 ist schematisch angedeutet, daß A von den Punkten 1 und 2 aus unterschiedliche Strecken aus dem Legierungsinneren in die Schmelze zurücklegen muß. Wegen des kürzeren Diffusionsweges von Punkt 2 aus, wird dort mehr Material abtransportiert, und die Phasengrenze schiebt sich dort schneller auf das Legierungsinnere zu als bei Punkt 1. Die Amplitude der Störung wächst und es entsteht eine zerklüftete Grenzfläche.

2.2.3 Auf- und Abbau von Wachstumsspannungen bei Schichtwachstum

Schon 1947 zeigte Evans /24/, daß in einem bei hohen Temperaturen auf Nickel gewachsenen Oxidfilm Spannungen vorhanden sind. Er beschrieb ferner /25/, daß Wachstumsdruckspannungen in Oxidschichten Abplatzen und Rißbildung zur Folge haben können. Stringer /26/ berichtete in einem Übersichtsartikel über den Auf- und Abbau von Spannungen beim Wachsen von Oxiden auf Metallen während der Reaktion von Metallen mit Gasen bei hohen Temperaturen. Er erläuterte zunächst das Entstehen solcher Spannungen (unter anderem: Regel von Pilling und Bedworth, epitaktisches Aufwachsen, Spannungsaufbau als Folge von Konzentrationsunterschieden) und beschrieb dann, daß der Abbau solcher Spannungen durch plastisches Fließen ("Kriechen") geschehen kann, wobei die unter den Bedingungen der Hochtemperaturoxidation von Metallen wahrscheinlichsten Mechanismen im Versetzungsklettern, Korn-grenzengleiten und Nabarro-Herring-Kriechen zu suchen sind. Überlegungen zum Auf- und Abbau von Spannungen beim Wachsen von Oxiden auf Metallen bei hohen Temperaturen sollten sich auf das Wachstum von intermetallischen Phasen bei der Reaktion von festen Metallen mit Metallschmelzen übertragen lassen.

2.2.4 Das Zustandsdiagramm Eisen-Aluminium

Das Zustandsdiagramm Fe-Al ist in Abb. 4 dargestellt /27/. Ausgehend von reinem Eisen folgen auf die α -Phase (0-52 Atomprozent Al) mit den Überstrukturen Fe_3Al (25 Atomprozent Al) und FeAl (50 Atomprozent Al) die ξ -Phase (FeAl_2 , 67 Atomprozent Al), die η -Phase (Fe_2Al_5 , 70-72 Atomprozent Al) und die θ -Phase (FeAl_3 , 74-76 Atomprozent Al). Den beiden letztgenannten Phasen kommt beim Feeraluminieren besondere Bedeutung zu. Die Struktur der η -Phase wurde von K. Schubert und Mitarbeitern /28/ aufgeklärt. Sie besitzt eine orthorhombische Elementarzelle, deren c-Achse ausschließlich von Al-Atomen (70%) und strukturellen Leerstellen (30%) besetzt ist. Die monokline Elementarzelle der

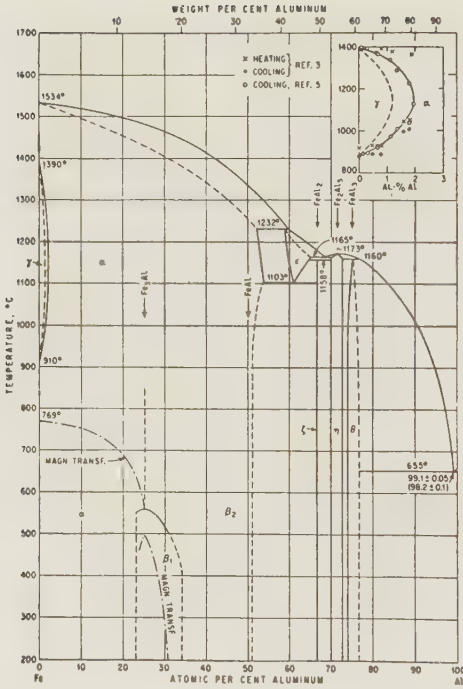


Abb. 4:
Zustandsdiagramm
Eisen-Aluminium /27/

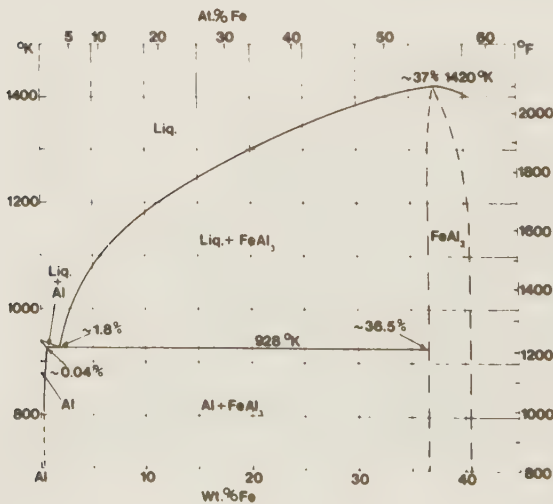


Abb. 5:
Eutektisches Rand-
system des Zustands-
diagramms
Aluminium-Eisen /30/

θ -Phase wurde von P.J. Black /29/ erforscht. Die θ -Phase bildet mit dem Aluminium ein Randeutektikum, welches in Abb. 5 gesondert zu sehen ist /30/. Reines Aluminium schmilzt bei 660°C . Die Aluminiumschmelze kann Eisen lösen, festes Aluminium besitzt kaum Löslichkeit für Eisen. Die zwischen 1100°C und 1240°C stabile ϵ -Phase spielt beim Feueraluminieren keine Rolle. (Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Bereich des Zustandsdiagramms zwischen 0 und 52 Atomprozent Al heute von Köster und Gödecke /31 - 38/ wesentlich genauer untersucht ist. Es kann jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet werden.)

2.2.5 Erstarrung eisenhaltiger Aluminiumschmelzen

Bei der Gleichgewichtserstarrung eisenhaltiger, übereutektischer Aluminiumschmelzen (vgl. Kap. 2.3.4, Abb. 5) scheiden sich zunächst nach Überschreiten der Liquiduslinie in einer Zweiphasenreaktion primäre FeAl_3 -Kristalle aus. Der Mengenanteil der FeAl_3 -Kristalle nimmt im Verlauf der Abkühlung im Zweiphasengebiet gemäß der Hebelregel zu, gleichzeitig nimmt entsprechend der Mengenanteil der Schmelze ab und diese verarmt an Eisen. Als Folge der Dichteunterschiede zwischen Schmelze und FeAl_3 -Kristallen findet Schwerkraftseigerung statt. Bei der eutektischen Temperatur 655°C (bzw. 928K) enthält die Restschmelze noch 1,8 Gewichtsprozent (bzw. 0,9 Atomprozent) Eisen. Die Abkühlkurve weist einen Haltepunkt auf, wenn die Restschmelze in einer eutektischen Dreiphasenreaktion zu festem Aluminium und FeAl_3 -Kristallen erstarrt. Abb. 6 zeigt das Gefüge einer Aluminium-Eisen-Legierung mit 4,5 Gewichtsprozent (bzw. 2,2 Atomprozent) Eisen. Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit von 790°C auf 300°C betrug $2,5 \cdot 10^{-2}$ grad/s . Deutlich sind primäre (große) FeAl_3 -Kristalle zu erkennen, die von eutektischem Gefüge umgeben sind.

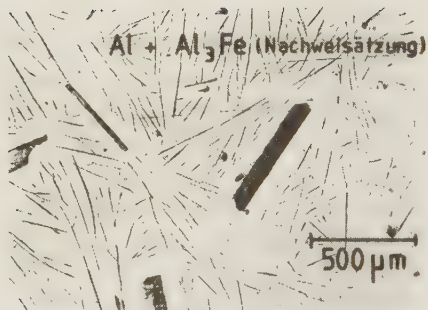


Abb. 6:

Erstarrungsgefüge einer
Al-Fe-Legierung mit 4,5
Gewichtsprozent Fe; Ab-
kühlgeschwindigkeit:
 $2,5 \cdot 10^{-2}$ grd/s; Al_3Fe -
Nachweisatzung /39/

Merz /40/ untersuchte am Beispiel einer Aluminium-Eisen-Legierung mit 8 Gewichtsprozent (bzw. 4 Atomprozent) Eisen die morphologischen Änderungen des Gefüges mit steigender Abkühlgeschwindigkeit. Er fand, daß das im normal vergossenen Zustand vorliegende Gefüge durch die nadelförmig ausgeschiedene Phase FeAl_3 (Aussehen wie Abb. 6) gekennzeichnet ist. Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit bildeten sich Sterndendriten, die bei etwa 10^4 bis 10^5 grd/s zu pseudokubischen Kristallen entarteten. Bei weiterer Steigerung der Abkühlgeschwindigkeit auf 10^6 grd/s entstand ein lichtmikroskopisch homogenes Gefüge. Wurde der Eisen-gehalt der Legierung auf 6 Gewichtsprozent (bzw. 3 Atomprozent) gesenkt, erhielt man ein lichtmikroskopisch homogenes Gefüge bereits bei niedrigeren Abkühlgeschwindigkeiten.

2.2.6 Das Zustandsdiagramm Aluminium-Silizium

Die Elemente Al und Si bilden ein einfaches eutektisches System, welches in Abb. 7 /30/ dargestellt ist. Der eutektische Punkt liegt bei etwa 12 Gewichtsprozent Si und 577°C (850K). Bei der eutektischen Temperatur kann festes Aluminium etwa 2 Gewichtsprozent Si lösen.

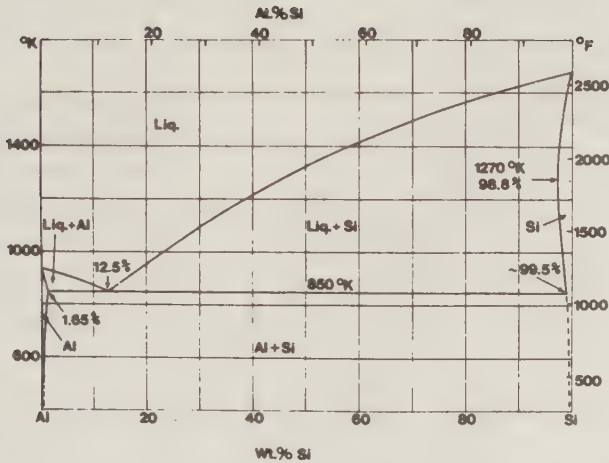


Abb. 7: Zustandsdiagramm
Aluminium-Silizium /30/

2.2.7 Das Zustandsdiagramm Eisen-Aluminium-Silizium

Eine Projektion der Liquidusfläche in der Al-Ecke des ternären Systems Al-Fe-Si ist in Abb. 8 /41/ dargestellt. Sie enthält die eutektischen Punkte des binären Randsystems FeAl_3 -Al (vgl. Kap. 2.2.4, Abb. 5) und des binären Systems Al-Si (vgl. Kap. 2.2.6, Abb. 7). Die Temperatur des ternären eutektischen Punktes liegt wenig unter der des binären eutektischen Punktes des Systems Al-Si. Man erkennt, daß siliziumhaltige Aluminiumschmelzen mehr Eisen als reine Aluminiumschmelzen zu lösen vermögen.

Die Zusammensetzung aller festen intermetallischen Phasen des Systems Fe-Al-Si sind im Gehaltsdreieck der Abb. 9 /41/ angegeben. Hier soll jedoch nicht auf Zusammensetzung und Aufbau aller intermetallischen Phasen des ternären Systems eingegangen werden. Es soll vielmehr aufgezeigt werden, daß sowohl η - als

auch θ -Phase des Systems Fe-Al um die 3 Gewichtsprozent Silizium lösen können.

2.3 Metallkunde des Feualuminierens

2.3.1 Aufbau von Feualuminierschutzschichten

2.3.1.1 Ablauf eines Beschichtungsvorganges und prinzipieller Aufbau einer Feualuminierschutzschicht

Der zu beschichtende Werkstoff besitzt ein Ausgangsgefüge, welches von seiner Vorgeschichte bestimmt ist. Die Probe wird gereinigt und mit einem Salzüberzug (Flußmittel) versehen, womit ein Oberflächenausgangszustand eingestellt ist. Nach dem Vorwärmen erfolgt das Tauchen in die Aluminiumschmelze, deren Temperatur bei diesem Verfahren 800°C nicht überschreitet /9/. Es findet eine Interdiffusionsreaktion statt, in deren Verlauf festkörperseitig intermetallische Phasen wachsen. In anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen beobachtet man ein Ansteigen der Eisenkonzentration. Die festkörperseitig wachsende Schicht wird in der Literatur häufig als Legierungsschicht (alloy layer) bezeichnet /9, 42, 43/. Beim Ausziehen wird durch Adhäsion Schmelze mitgerissen /16/. Mit steigender Ausziehgeschwindigkeit wächst die Dicke der mitausgezogenen Aluminiumdeckschicht. Hrbek /44/ hat diese Abhängigkeit genauer untersucht, sie ist jedoch im vorliegenden Zusammenhang nicht von Interesse. Nach dem Erstarren der mitausgezogenen Schmelze ist der Beschichtungsvorgang abgeschlossen.

Prinzipiell besteht eine Feualuminierschutzschicht demnach aus einer äußeren Schicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und einer inneren Schicht aus intermetallischen Verbindungen.

2.3.1.2 Schutzschichtaufbau auf tauchaluminisiertem Eisen und Stahl nach Verwendung anfänglich reiner bzw. eisenhaltiger Aluminiumschmelzen

Seit den lichtmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen von Gebhardt und Obrowski /42/, Gürtler und Sagel /45/ sowie Heumann und Dittrich /46/ gilt als gesichert, daß die beim Schmelztauchen von Eisen in reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen festkörperseitig wachsende Legierungsschicht hauptsächlich aus der intermetallischen Verbindung Fe_2Al_5 (η -Phase) besteht. Ueda und Niinomi /47/ zeigten, daß sich an diesem Befund nichts ändert, wenn man dem Eisen 3 Gewichtsprozent Chrom oder Kohlenstoff zulegiert. Erst nach 2 Stunden bei 900°C konnten Meyer und Bühler /48/ nach der Reaktion von unlegiertem Stahl mit Aluminium zwischen η -Phase und Stahl einen dünnen Saum aus ξ -Phase und α -Mischkristall beobachten. Sie fanden jedoch keine θ -Phase zwischen η -Phase und erstarrtem Aluminium, deren Einphasengebiet im Zustandsdiagramm (Abb. 4) zwischen den Einphasengebieten von η -Phase und Aluminium liegt. Auch Gebhardt und Obrowski /42/, Gürtler und Sagel /45/ sowie Heumann und Dittrich /46/ hatten zwischen η -Phase und erstarrtem Aluminium keine θ -Phase beobachten können. Ueda und Niinomi /47/ erhielten nach der Reaktion einer Eisen-Chrom-Legierung (3 Gewichtsprozent Chrom) mit Aluminium (Temperatur: 800°C , Reaktionszeit: 30 Minuten) aus dem Bereich zwischen η -Phase und erstarrtem Aluminium zwar Röntgenreflexe der θ -Phase, man kann jedoch nicht ausschließen, daß diese Reflexe ausschließlich von beim Erstarren der eisenhaltigen Aluminiumschmelze entstandener θ -Phase herrührten.

Schlosser und Knauscher /49/ stellten die Bedeutung der Erstarrungsbedingungen für die Ausbildung des Gefüges der äußeren Aluminiumschicht heraus. Coburn /43/ vermutete, daß es sich bei der im Gefüge der äußeren Aluminiumschicht sichtbaren nadelförmigen Phase um die θ -Phase handelt. Bühler und Mitarbeiter /13/ gaben an, daß die in der äußeren Aluminiumschicht statistisch verteilte intermetallische Verbindung Fe_2Al_5 (η -Phase) ist.

Im Folgenden muß auf die ungewöhnliche Wachstumsform der unter den Bedingungen des Feueraluminierens festkörperseitig nahezu ausschließlich wachsenden η -Phase eingegangen werden. *) Heumann und Dittrich /46/ fanden, daß diese η -Schicht aus nebeneinanderliegenden, von der Phasengrenze zwischen Aluminid und äußerer Aluminiumschicht bis zur Phasengrenze zwischen Aluminid und Eisen reichenden η -Kristalliten besteht, deren Wachstumsrichtung - senkrecht zur ursprünglichen Eisenoberfläche - mit der Richtung der c-Achse ihrer orthorhombischen Elementarzelle übereinstimmt. Dies wurde von Kwon und Lee /50/ bestätigt.

Die Phasengrenze zwischen Eisen bzw. unlegiertem Stahl und η -Phase ist stark unregelmäßig ausgebildet. In Bildern von metallographischen Querschliffen, die in zahlreichen Arbeiten veröffentlicht sind /2, 6, 7, 13, 14, 15, 43, 48, 51, 52/, ragen η -Kristallite unterschiedlich weit in den Grundwerkstoff hinein. In der deutschsprachigen Literatur wurde in diesem Zusammenhang mehrfach von einem zungenförmigen Aufbau gesprochen /14, 45, 48, 51/. Es ist bekannt, daß diese Unregelmäßigkeit mit steigender Temperatur schwächer wird /48/. Aus vergleichenden Untersuchungen an Armco-Eisen und Gußeisen von Gürtler und Sagel /45/ geht hervor, daß höhere Kohlenstoffgehalte in Eisenlegierungen eine gleichmäßigere Ausbildung der Phasengrenze zwischen Grundwerkstoff und η -Phase zur Folge haben, wobei man im Falle der Eisenlegierung mit höherem Kohlenstoffgehalt zudem geringere Legierungsschichtdicken erhält.

Die Ausbildungsform der Phasengrenze zwischen Aluminid und äußerer Aluminiumschicht fand bislang in der Literatur kaum Beachtung. Komatsu und Mitarbeiter /53/ wiesen auf einen schmalen Saum mit Teilchen einer weiteren Phase (fine particle layer) im

*) In der vorliegenden Arbeit ist diese ungewöhnliche Wachstumsform in Abb. 16, Abb. 19, Abb. 20, Abb. 21 und Abb. 23 zu sehen.

äußeren Aluminiumüberzug nahe der Phasengrenze zwischen η -Phase und äußerem Aluminiumüberzug hin, den sie nach der Reaktion von unlegiertem Stahl mit einer reinen Aluminiumschmelze beobachten konnten.

2.3.1.3 Schutzschichtaufbau auf tauchaluminisiertem Eisen und Stahl nach Verwendung siliziumhaltiger Aluminiumschmelzen

Schon in den Arbeiten von Gittings und Mitarbeitern /54/ sowie von Gebhardt und Obrowki /42/ wurde berichtet, daß die Dicke der festkörperseitig wachsenden Legierungsschicht unter sonst gleichen Beschichtungsbedingungen bei Verwendung siliziumhaltiger Aluminiumschmelzen wesentlich kleinere Werte annimmt als in siliziumfreien Aluminiumschmelzen. Dies ist insofern von technologischem Interesse, als bei auf die Feuraluminierung folgenden Kaltumformprozessen (etwa: Biegen von Blechen) dicke Schichten aus spröden intermetallischen Phasen zum Abplatzen neigen. Zudem kann durch Zugabe von wenigen Gewichtsprozent Silizium zur Aluminiumschmelze (vergl. Kap. 2.2.6, Abb. 7) bei niedrigeren Schmelzbadtemperaturen kostengünstiger beschichtet werden. Nach dem Feuraluminieren von Eisen und unlegiertem Stahl in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen ist die Phasengrenze zwischen Aluminid und Grundwerkstoff wesentlich gleichmäßiger ausgebildet als dies nach dem Tauchen in siliziumfreien Aluminiumschmelzen der Fall ist. Auch Aufbau und Zusammensetzung der festkörperseitig wachsenden Legierungsschicht ändern sich nach Zugabe von Silizium zur Aluminiumschmelze^{*)}. Es fehlt an systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit von Aufbau und Zusammensetzung der Legierungsschicht vom Siliziumgehalt einer Aluminiumschmelze. Ueda und Niinomi /55/ gaben an, daß im Fall

*) In der vorliegenden Arbeit ist dies in Abb. 35 zu sehen.

der Feualuminierung in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen die festkörperseitig wachsende Legierungsschicht zu einem großen Teil aus θ -Phase (FeAl_3) besteht. Jones und Denner /15/ berichteten von noch unveröffentlichten Ergebnissen, denenzufolge eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung Fe_2SiAl_8 als Bestandteil der Legierungsschicht auftritt. Diese Verbindung entspräche in etwa der intermetallischen Phase τ_5 des ternären Systems Fe-Al-Si (vgl. Kap. 2.2.7, Abb. 9), für welche Rivlin und Raynor /41/ die Zusammensetzung $\text{Fe}_5\text{Si}_2\text{Al}_{20}$ angaben.

Welche Phasen beim Feualuminieren in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen in der äußeren, mitausgezogenen und erstarrten Schicht im Falle einer Gleichgewichtserstarrung erwartet werden können, kann aus Abb. 8 ersehen werden. Die Schmelze einer Aluminiumlegierung mit 2 Gewichtsprozent Silizium und 1 Gewichtsprozent Eisen scheidet beim Abkühlen zunächst Al aus, wodurch die Schmelze an Aluminium verarmt und ihre Zusammensetzung sich der eutektischen Rinne ($e_1 - U_9$) nähert. Nach Erreichen der eutektischen Rinne scheidet die Schmelze Al und θ (FeAl_3) aus und reichert sich dadurch mit Silizium an. Zwischen U_9 und U_{10} reagieren Schmelze und θ in einer peritektischen Reaktion zu τ_5 ($\text{Al}_{20}\text{Fe}_5\text{Si}_2$) und Al. τ_5 und Schmelze reagieren zwischen U_{10} und E_1 in einer weiteren peritektischen Reaktion zu τ_6 ($\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$) und Al. Beim Durchlaufen der beiden peritektischen Rinnen reichert sich die Schmelze weiter an Si an. Am Punkt E_1 erstarrt die Restschmelze eutektisch zu τ_6 , Al und Si. Rivlin und Raynor /41/ wiesen darauf hin, daß τ_6 nur nach Abkühlgeschwindigkeiten beobachtet werden konnte, die 3 grd/min nicht überschritten. Bühler und Mitarbeiter /13/ zogen die Beschreibung der Erstarrungsschritte im Falle einer Aluminiumlegierungsschmelze mit etwa 10 Gewichtsprozent Silizium und etwa 3 Gewichtsprozent Eisen heran, um den Aufbau der beim Feualuminieren von unlegiertem Stahl in dieser Schmelze erhaltenen äußeren Schicht zu erklären.

2.3.2 Kinetik der Reaktionen beim Tauchen von Eisen und Stahl in Aluminiumschmelzen

2.3.2.1 Eisenanreicherung in anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen beim Schmelztauchen von Eisen und Stahl

Beim Tauchen von Eisen und Stahl in anfänglich reine Aluminiumschmelzen erfolgt ein Anstieg der Eisenkonzentration in der Schmelze, die nach Abb. 5 eine temperaturabhängige Eisenlöslichkeit besitzt. Eremenko und Mitarbeiter /56/ sowie Langenscheid und Klein /51/ verfolgten diesen Anstieg, indem sie chemische Analysen der Schmelzen nach unterschiedlichen Tauchzeiten durchführten. Es wurden auch Gewichtsverlustmessungen an Eisen- und Stahlproben nach dem Schmelztauchen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen herangezogen, um die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung zu beschreiben /53, 57, 58/. Gewichtsverlustmessungen eignen sich für vergleichende Untersuchungen. So konnten Komatsu und Mitarbeiter /53/ aufzeigen, daß unter sonst gleichen Tauchbedingungen Stahlproben mit geringem Kohlenstoffgehalt beim Schmelztauchen höhere Gewichtsverluste erleiden als solche mit hohem Kohlenstoffgehalt. Gewichtsverlustmessungen sind jedoch insofern schwer quantitativ einzuschätzen, als auf tauchaluminiumierten Proben auch aus der Schmelze stammendes Aluminium zu finden ist, wie in Kap. 2.3.1 berichtet wird. Einige Untersuchungen zur Eisenanreicherung in Aluminiumschmelzen wurden bei definierten Strömungsverhältnissen durchgeführt. So machten Eremenko und Mitarbeiter /56/ sowie Niinomi und Mitarbeiter /59/ Versuche mit rotierenden zylindrischen Tauchproben und erhielten bei Steigerung der Umdrehungsgeschwindigkeit, womit eine Verkleinerung der Dicke der Flüssigkeitsgrenzschicht einhergeht (vgl. Kap. 2.2.1), schnellere Eisenanreicherung. Darby und Mitarbeiter /58/ bewegten dünne Eisenstäbe auf einer Kreisbahn durch eine Aluminiumschmelze. Verschnellerten sie deren Bewegung, nahm die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung zu. Darby und Mitarbeiter /58/ sowie Niinomi und Mitarbeiter /59/ folgerten aus ihren Ergebnissen, daß der geschwindigkeitsbestimmende

Schritt im Falle der Eisenanreicherung beim Schmelztauchen von Eisen in anfänglich reine Aluminiumschmelzen in der Diffusion von Eisenatomen durch die Flüssigkeitsgrenzschicht besteht.

Aus den Untersuchungen von Eremenko und Mitarbeitern/56/ sowie Niinomi und Mitarbeitern/59/ ist zu ersehen, daß das festkörperseitige Wachstum der η -Phase nicht unabhängig von der schmelzseitigen Eisenanreicherung erfolgt. Bei Begünstigung der Eisenanreicherung durch Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Probenzylinder ergeben sich festkörperseitig kleinere η -Schichtdickenwerte. Eremenko und Mitarbeiter /56/ gehen von der Vorstellung aus, daß alles beim Tauchaluminieren in die Aluminiumschmelze gelangte Eisen von sich wiederauflösender η -Phase stammt. Dann gilt die Massenerhaltungsbeziehung:

$$V_{\eta} \cdot \rho_{\eta} \cdot c_{\text{Fe},\eta} = V_{\text{Schm.}} \cdot \rho_{\text{Schm.}} \cdot c_{\text{Fe, Schm.}} \quad (2.7)$$

mit:

V_{η} : Volumen der sich wiederauflösenden η -Phase

$V_{\text{Schm.}}$: Volumen der Schmelze

ρ_{η} bzw. $\rho_{\text{Schm.}}$: Dichte von η -Phase bzw. Schmelze

$c_{\text{Fe}, \eta}$: Konzentration des Eisens in der η -Phase

$c_{\text{Fe, Schm.}}$: Konzentration des Eisens in der Schmelze

V_{η} kann durch die Oberfläche (S_{η}) und die Dicke (d_{Lsg}) der sich wiederauflösenden η -Schicht ausgedrückt werden:

$$V_{\eta} = S_{\eta} \cdot d_{\text{Lsg}} \quad (2.8)$$

Gehorcht $c_{\text{Fe, Schm.}}$ in Gleichung 2.7 dem Zeitgesetz 2.6 erhält man aus den Gleichungen 2.6, 2.7 und 2.8 folgendes Zeitgesetz für die Dicke der sich wiederauflösenden η -Schicht:

$$d_{Lsg} = \frac{V_{Schm.} \cdot \rho_{Schm.} \cdot c_s}{S_{\eta} \cdot \rho_{\eta} \cdot c_{Fe,\eta}} \cdot (1 - \exp(-\frac{k_1 \cdot S_{\eta}}{V_{Schm.}} \cdot t)) \quad (2.9)$$

Bestärkt wird die Vorstellung von Eremenko und Mitarbeitern /56/ durch den Befund, daß im Falle des Schmelztauchens unbewegter Eisenproben in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen die Summe aus dem von ihnen metallographisch bestimmten η -Schichtdickenwert und dem, aus dem von ihnen ermittelten k_1 -Wert nach Gleichung 2.9 errechneten d_{Lsg} -Wert, mit dem η -Schichtdickenwert übereinstimmt, den Heumann und Dittrich /46/ für gleiche Tauchzeit und Tauchtemperatur im Falle des Schmelztauchens in eisengesättigten Aluminiumschmelzen finden.

Mit steigender Temperatur steigt beim Schmelztauchen von Eisen und Stahl in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung /56 - 58/.

2.3.2.2 Wachstum der η -Phase beim Tauchaluminieren von Eisen und Stahl in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen

Gebhardt und Obrowski /42/ führten die ersten systematischen Messungen zum festkörperseitigen η -Schichtwachstum bei der Reaktion von Eisen mit anfänglich reinen Aluminiumschmelzen durch. Versuchsanordnung und Ergebnis sind in Abb. 10 dargestellt. Gebhardt und Obrowski /42/ wiesen darauf hin, daß mit ihrer Meßanordnung nur ein Teil der η -Schichtdicke erfasst wurde, nämlich die Differenz zwischen η -Schichtdicke und Schichtdicke des zur Bildung von Fe_2Al_5 verbrauchten Eisens. Spätere Autoren suchten nach Gründen für das gefundene lineare Zeitgesetz, welches ihnen unbefriedigend erschien, da sie im Falle diffusionskontrollierten Schichtwachstums ein parabolisches Zeitgesetz erwartet hätten.

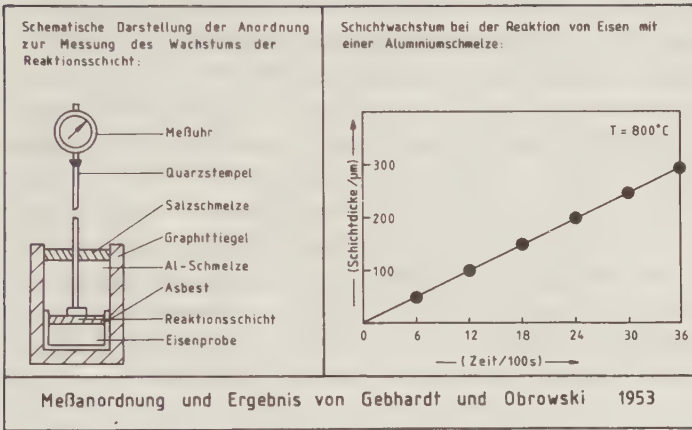


Abb. 10: Meßanordnung und Ergebnis von Gebhardt und Obrowski /42/

Heumann und Dittrich /46/ tauchten Eisen im Temperaturbereich von 715°C bis 944°C in eisengesättigte Aluminiumschmelzen. Sie fanden, daß der jeweils maximale Dickenwert der unregelmäßigen η -Schicht (vgl. Kap. 2.3.1.2) im gesamten Temperaturbereich parabolisch mit der Tauchzeit zunahm, während der mittlere Schichtdickenwert, den sie aus der Wachstumsfläche ermittelten keinem parabolischen Zeitgesetz gehorchte. Heumann und Dittrich /46/ schrieben das lineare Zeitgesetz von Gebhardt und Obrowski /42/ dem Umstand zu, daß deren Meßanordnung den mittleren anstatt des maximalen η -Schichtdickenwertes erfasst hatte.

Denner und Jones /60, 61/ ließen Reineisen und unlegierten Stahl mit reinen Aluminiumschmelzen im Temperaturbereich von 673°C bis 826°C reagieren. Sie wiesen die Argumentation von Heumann und Dittrich /46/ zurück. Sie fanden sowohl mit Hilfe

von mößbauerspektroskopischen Untersuchungen /60/, die nachdem das gesamte Volumen der gebildeten η -Schicht erfasst wurde, ein Maß für die mittlere η -Schichtdicke lieferten, als auch mit metallographischen Untersuchungsmethoden /61/ in denen sie die mittlere η -Schichtdicke bestimmten, daß der mittlere η -Schichtdickenwert parabolisch mit der Reaktionszeit wuchs. Nach langen Tauchzeiten bei hohen Temperaturen beobachteten sie negative Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz, dem die Werte der mittleren Schichtdicke bei kürzeren Tauchzeiten folgten. Die Ursache für diese zu geringen Dickenwerte sahen Denner und Jones /61/ in Abplatzvorgängen (spalling), die als Abbauvorgang von mit wachsender Schichtdicke zunehmenden Wachstumsspannungen wirkten. Sie verwiesen auch auf Ergebnisse von Langenscheid und Klein /51/, die bei der Reaktion von unlegiertem Stahl mit reinen Aluminiumschmelzen Ähnliches beobachteten. Schichtdickenwerte als Funktion der Wurzel aus der Reaktionszeit wie sie in den Arbeiten von Heumann und Dittrich /46/, Denner und Jones /61/ sowie Langenscheid und Klein /51/ beobachtet wurden sind in Abb. 11 dargestellt. Denner und Jones /61/ erklärten das lineare Zeitgesetz von Gebhardt und Obrowski /42/ damit, daß unter deren Bedingungen von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit ein durch Wachstumsspannungen verursachtes Abplatzen von Teilen der η -Schicht die Messung eines parabolischen Zeitgesetzes verhindert hatte.

Sowohl Heumann und Dittrich /46/ als auch Denner und Jones /61/ finden für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aus dem parabolischen Zeitgesetz für das η -Schichtdickenwachstum bei der Reaktion von Reineisen mit eisengesättigten bzw. reinen Aluminiumschmelzen ein Arrheniusverhalten (vgl. Kap. 2.2.1). Allerdings weichen die jeweils bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien ungewöhnlich stark voneinander ab. Während Heumann und Dittrich /46/ einen Wert von 27 kJ/mol erhalten, geben Denner und Jones /61/ einen Wert von 170 kJ/mol an. Ein Ansteigen der Geschwindigkeit des η -Schichtdickenwachstums bei Temperaturerhöhung wird auch von anderen Autoren /43, 62/ berichtet.

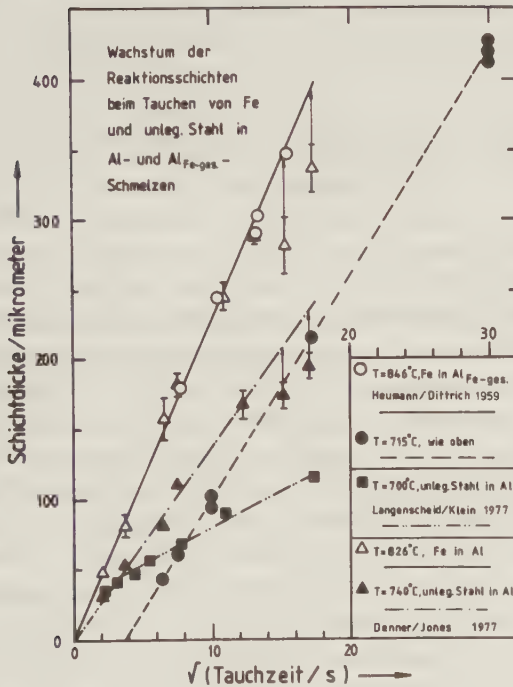


Abb. 11: Literaturwerte zum η -Schichtwachstum

Kapoor und Mitarbeiter /62/ teilten für den Fall der Reaktion eines Kohlenstoffstahls (dessen genaue Zusammensetzung sie nicht angaben) mit reinen Aluminiumschmelzen mit, daß der Exponent n des Zeitgesetzes

$$d(t) = C \cdot t^n \quad (2.10)$$

mit:

$d(t)$: Dicke der η -Schicht

C : Konstante

t : Reaktionszeit

n : Exponent

nicht immer einen Wert von 0,5 aufwies, wie dies bei diffusionskontrolliertem Schichtwachstum der Fall sein sollte. Sie fanden bei den Temperaturen 700°C, 750°C und 800°C n-Werte von 0,27, 0,30 und 0,38.

Heumann und Dittrich /46/ zeigten auf, daß das gerichtete Wachstum der η -Kristallite in Zusammenhang mit einer besonders hohen Beweglichkeit von Aluminiumatomen in Richtung der c-Achse der orthorhombischen Elementarzelle der η -Phase gesehen werden muß. Die einzelnen Atomketten der c-Achse sind nur von Aluminiumatomen besetzt. Die Besetzungsdichte beträgt 70%. Diese hohe Konzentration an strukturellen Leerstellen vermochte eine hohe Beweglichkeit von Aluminiumatomen in Richtung der c-Achse zu erklären. Das Vorhandensein einer Wachstumsstruktur war damit im Prinzip verstanden. Offen blieb, warum die Phasengrenze zwischen η -Schicht und Grundwerkstoff so unregelmäßig (zungenförmig) ausgebildet war. Rahmel und Schwenk /14/ erklärten, es handele sich bei der Phasengrenze zwischen η -Phase und Stahl um eine instabile Grenzfläche im Sinne von Kapitel 2.2.2. Sie argumentierten, daß beim Wachstum der η -Phase sowohl in der η -Schicht, als auch im zwischen η -Schicht und Grundwerkstoff möglichen α -Mischkristallbereich Stofftransport stattfindet, wobei die Diffusion von Eisen im α -Mischkristall geschwindigkeitsbestimmend ist. Hierdurch bildet sich die Phasengrenze zwischen η -Phase und Stahl unregelmäßig aus. Weiterhin bildet sich nach Rahmel und Schwenk /14/ die Phasengrenze zwischen η -Phase und äußerem Aluminiumüberzug eben aus.

Kwon und Lee /50/ argumentierten anders: Sie hielten es für wahrscheinlich, daß bevorzugte Keimbildungsmöglichkeiten von η -Kristalliten auf bestimmten kristallographischen Netzebenen bei polykristallinen Eisensubstraten zur unregelmäßigen Ausbildung der Phasengrenze zwischen Grundwerkstoff und η -Schicht führten. Kwon und Lee /50/ zeigten, daß sich die η -Kristallite nicht an den Korngrenzen des Eisensubstrats orientierten.

Gierek und Bajka /63/ leiteten aus ihren metallographischen Untersuchungen ab, daß beim Tauchaluminieren neben dem Wachstum der η -Schicht auch ein Wachstum von θ -Stengelkristalliten in Richtung Schmelze erfolgt. Diese θ -Stengelkristallite bilden nach Gierek und Bajka /63/ das Gerippe der späteren Außenschicht, die, durch die Stengelkristallite festgehalten, beim Ausziehen mitgenommen wird.

2.3.2.3 Wirkung des Siliziums beim Feuraluminieren in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen

In Kapitel 2.3.1.3 wird darauf hingewiesen, daß festkörperseitig wesentlich dünnere Legierungsschichten entstehen, wenn die zum Feuraluminieren verwendete Aluminiumschmelze Silizium enthält. Nicholls /6/ wies nach sterischen Überlegungen auf die Möglichkeit hin, daß Silizium die strukturellen Leerstellen auf der c-Achse der Elementarzelle der η -Phase besetzt. Dann wäre ein schnelles Wachstum der η -Phase nicht mehr möglich und es würden dünnere Legierungsschichten entstehen. Andere Autoren nehmen an /15/, daß die Legierungsschicht im Falle des Feuraluminierens in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen aus anderen ternären intermetallischen Phasen des Systems Al-Fe-Si besteht, die schlechtere Transporteigenschaften als die η -Phase besitzen. In diesen Fällen würde das Silizium bei der Unterdrückung des Legierungsschichtwachstums festkörperseitig wirken. In anderen Arbeiten wurde vertreten, daß die Wirkung des Siliziums eher in einer Verschnellerung des schmelzseitigen Vorgangs der Eisenanreicherung in der Schmelze zu suchen ist, da es einerseits die Löslichkeit der Schmelze für Eisen erhöht (C_S in Gleichung 2.4), wie aus Abb. 8 hervorgeht, andererseits die Viskosität der Schmelze herabsetzt (Silizium macht Aluminiumschmelzen dünnflüssig /64/), womit eine Verkleinerung der Flüssigkeitsgrenzschicht δ verbunden ist. Beides würde nach Gleichung 2.4 den schmelzseitigen Vorgang der Eisenanreicherung

verschnellern. Für ein solches schmelzseitiges Wirken des Siliziums sprechen Ergebnisse von Komatsu und Mitarbeitern /57/, die unter sonst gleichen Bedingungen nach dem Schmelztauchen von Eisen in siliziumhaltige Aluminiumschmelzen mit 12 Gewichtsprozent Silizium größere Gewichtsabnahmen fanden als nach dem Schmelztauchen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen.

3. Aufgabenstellung

Aus dem in Kapitel 2 aufgezeigten Stand der Kenntnisse ist ersichtlich, daß weitere Untersuchungen notwendig sind, um die Vorgänge bei der Bildung einer Feuealuminierschutzschicht besser zu verstehen. Zur Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit gehören:

Untersuchungen zum Aufbau von Feuealuminierschutzschichten auf niedriglegiertem Stahl. Dabei gilt dem Bereich um die Phasengrenze zwischen innerer Legierungsschicht und äußerer, mitausgezogener und erstarrter Aluminiumschicht besondere Aufmerksamkeit. Zum anderen sollen die Zusammenhänge zwischen Stahlausgangsgefüge und Aufbau der inneren Legierungsschicht, sowie zwischen Erstarrungsbedingungen und Aufbau der äußeren Aluminiumschicht betrachtet werden.

Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen beim Schmelztauchen von niedriglegiertem Stahl in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen. Einmal sollen die Vorstellungen zur Eisenanreicherung in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen beim Schmelztauchen von niedriglegiertem Stahl überprüft werden. Zum anderen soll versucht werden, in Anbetracht nicht einheitlicher Befunde zur Kinetik des n -Schichtwachstums, auf diesem Gebiet mehr Klarheit zu schaffen.

Untersuchungen zur Wirkung von Silizium in der Aluminiumschmelze beim Tauchaluminieren von niedriglegiertem Stahl. Hier soll versucht werden zu entscheiden, ob die schichtverkleinernde Wirkung des Siliziums daher rührt, daß sich Silizium in die Legierungsschicht einbaut und deren Transporteigenschaften verschlechtert, oder ob deren Ursache darin zu sehen ist, daß das Silizium die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung in der zunächst eisenfreien Aluminiumschmelze erhöht.

4. Experimentelles und Auswertung

4.1 Versuchsmaterialien

4.1.1 Schmelzen

Für die Versuche zum Einfluß des Stahlgefüges auf den Aufbau der inneren Legierungsschicht sowie zum Einfluß der Erstarrungsbedingungen auf den Aufbau des äußeren Aluminiumüberzugs wurde Aluminium technischer Reinheit verwendet. Es enthielt 1 Atomprozent Verunreinigungen; den größten Teil davon machten Mangan und Eisen aus.

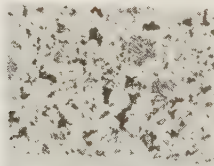
Für die kinetischen Untersuchungen diente Aluminium mit einem Verunreinigungsgehalt von 0,05 Atomprozent. Dabei war das Material praktisch eisenfrei. Zur Herstellung eisengesättigter bzw. siliziumhaltiger Aluminiumschmelzen wurden diesem Material nach dem Aufschmelzen entsprechende Mengen festen Eisens (Reinheit: 99,99 Atomprozent) bzw. festen Siliziums (Reinheit: 99,99 Atomprozent) zugegeben. Dann wurden die Schmelzen mehrere Tage oberhalb 800°C gehalten.

Im Falle der Versuche mit anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen wurde durchweg mit Schmelzmengen von 200 g gearbeitet. Bei den Tauchversuchen in eisengesättigtem Aluminium betrug die Menge der Schmelze 240 g. Die Menge des aufzuschmelzenden Materials wurde mit einer Analysenwaage bestimmt.

4.1.2 Tauchproben

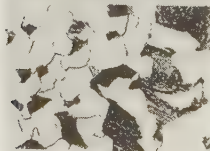
Die Proben wurden aus dem niedriglegierten Stahl 13 CrMo 44 hergestellt. Dieser enthielt nach dem Werkszeugnis 0,16 Gew.-% C, 0,34 Gew.-% Si, 0,51 Gew.-% Mn, 0,009 Gew.-% P, 0,010 Gew.-% S, 0,97 Gew.-% Cr und 0,45 Gew.-% Mo. Für die Versuche zur Messung der Eisenanreicherung in anfänglich eisenfreien Schmelzen wurden Proben der Abmessungen 15 mm · 5 mm · 20 mm hergestellt. Für die Versuche zur Messung des Wachstums der Legierungsschicht wurden Proben der Abmessungen 15 mm · 5 mm · 3 mm hergestellt. Die Proben wurden mit 1,5 mm-Bohrungen zum Aufhängen versehen. Im Anschluß an die Probenherstellung in der Werkstatt wurden alle Flächen der Proben bis Körnung 1200 geschliffen. Es folgte eine Wärmebehandlung. Für die kinetischen Untersuchungen wurden normalgeglühte Proben verwendet. Bei der Normalglühung entsteht ein feines, gleichmäßiges Gefüge, welches weitgehend unabhängig von der Vorbehandlung ist /64/. Für die Untersuchungen zum Einfluß des Stahlgefüges auf den Aufbau der inneren Legierungsschicht wurden grobkorngeglühte und martensitische Proben verwendet. Abb. 12 zeigt die Gefügebilder von normalgeglühtem,

13 CrMo 44 - Gefügezustände:



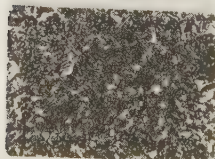
normalgeglüht

$HV_{10} = 168$



grobkorngeglüht

$HV_{10} = 143$



martensitisch

$HV_{10} = 514$

Abb. 12: 13 CrMo 44 - Gefügezustände

grobkorngeglühtem und martensitischem 13 CrMo 44. Nach der Wärmebehandlung wurden alle Flächen der Proben auf einer Samtscheibe mit einer Aufschwemmung von Diamantpaste der Körnung 2,5µm poliert. Vor dem Schmelztauchen wurden die Proben mit einer Mikrometerschraube vermessen und einer Flußmittelbehandlung nach einem Rezept von Denner und Jones /61/ unterzogen. Nach dieser Behandlung befand sich auf den Proben ein Salzüberzug.

4.2. Tauchversuche

4.2.1 Versuchsaufbau

Die Tauchversuche wurden in einem einseitig geschlossenen Al_2O_3 -Rohr durchgeführt, welches schematisch in Abb. 13 dargestellt ist. Es war so tief in einen senkrechtstehenden Rohrofen eingefahren, daß sich Graphittiegel und Schmelze in der temperaturkonstanten Zone des Ofens befanden. Die Temperatur des Rohrofens konnte mit Hilfe eines PID-Reglers mit digitaler Sollwerteinstellung bei 800°C auf $\pm 2^\circ\text{C}$ genau geregelt werden. Die Länge der temperaturkonstanten Zone bei dieser Temperatur betrug 60 mm. Der zylindrische Graphittiegel hatte einen Innendurchmesser von 50 mm, so daß bei Schmelzmengen von 200 g die Aluminiumschmelze einen Zylinder mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von etwa 42 mm ausfüllte. Oben war das Reaktionsrohr mit einem Deckel gasdicht verschlossen, der Durchführungen für Schutzgaseinlaß, Schutzgasauslaß und Thermoelementschutzrohr enthielt. Als Schutzgas wurde ein Gemisch aus 90% Ar und 10% H_2 verwendet. Zur Temperaturmessung in der Schmelze diente ein NiCrSi/NiSi-Thermoelement mit elektronischer Vergleichsstelle. Der Deckel enthielt ferner einen Schnellverschluß, der zum Einbringen der Tauchproben in den Reaktionsraum geeignet war und der gleichzeitig als Führung für den vertikal beweglichen Stahlrundstab diente, an dessen unterer Aufhängevorrichtung die Tauchproben mit einem Tantaldraht befestigt waren. Tantal wird von Aluminiumschmelzen nicht angegriffen /54/.

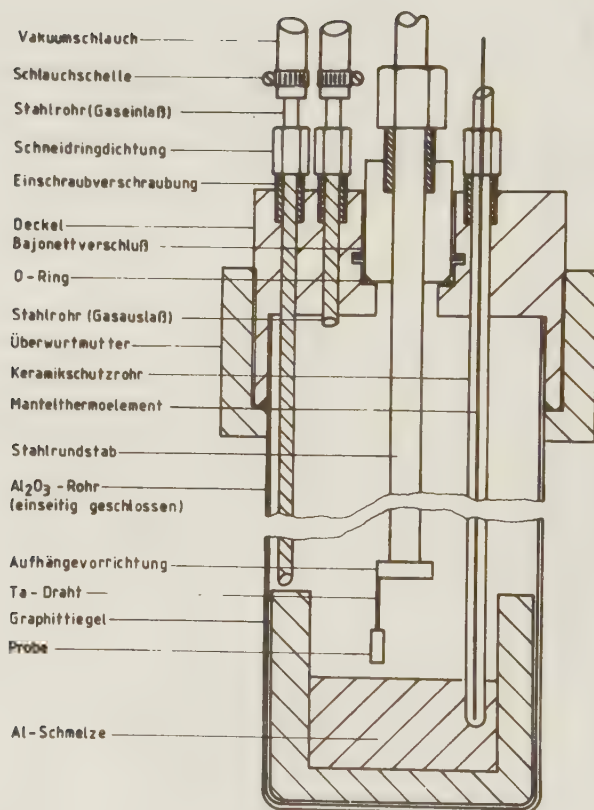


Abb. 13: Versuchsanordnung

4.2.2 Versuchsdurchführung

Nach der Flußmittelvorbehandlung wurden die Proben an der Aufhängevorrichtung am Stahlrundstab montiert. Währenddessen wurde der Schnellverschluß in Abb. 13 durch einen Blindstopfen ersetzt. Dann wurde die Probe in das Reaktionsrohr eingebracht. Sie mußte zunächst 5 Minuten wenig über der Schmelze gehalten werden, um deren Temperatur zu erreichen. Während dieser Vorwärmzeit konnte der Salzüberzug mit der polierten Probenoberfläche reagieren. Abb. 14 zeigt die Beschaffenheit einer Probenoberfläche nach einem solchen fünfminütigen Vorwärmen bei 778°C im Querschliff.

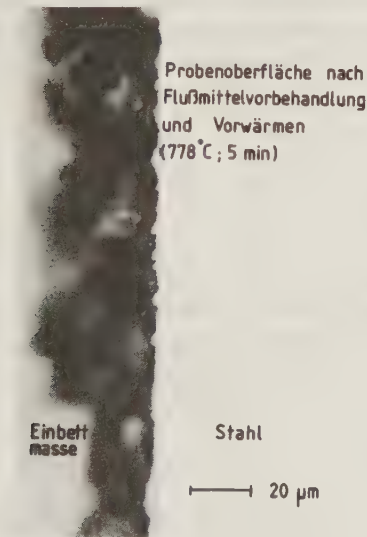


Abb. 14:

Probenoberfläche nach dem Vorwärmen im Querschliff

Nach dem Vorwärmen wurde die Probe schnell in die Schmelze gesenkt. Die Tauchzeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Bei den Versuchen in denen das festkörperseitige Wachstum der η -Schicht verfolgt wurde, wurden die Tauchproben nach Ablauf der Tauchzeit innerhalb einer Sekunde in Wasser abgeschreckt. Bei diesen Versuchen wurden mehrere Proben in einer Schmelze getaucht. Aller-

dings wurde im Falle der Versuche in anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen höchstens solange mit einer Schmelze gearbeitet, bis deren Eisenkonzentration einen Wert von etwa 0,2 Gewichtsprozent erreicht hatte. Dieser Wert ist klein gegen die Sättigungskonzentration.

Bei den Versuchen zur Eisenanreicherung in anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen wurde für jeden Tauchversuch eine Schmelze verwendet. Nach dem langsamen Ausziehen der Tauchprobe (dabei wurden maximal 0,5 g Schmelze mitausgezogen) wurde eine solche Schmelze noch 5 Minuten bei der Reaktionstemperatur belassen. Dann wurde der Erstarrungsvorgang eingeleitet, indem das Reaktionsrohr aus dem senkrechtstehenden Rohrofen ausgefahren wurde. Nach etwa 10 Minuten war die Schmelze erstarrt.

4.3 Untersuchungsmethoden

4.3.1 Lichtmikroskopie

Metallographische Querschliffe von tauchaluminieren Proben wurden in der Regel so hergestellt, daß die Normale der Schliffebene senkrecht zu den Normalen von vier ehemaligen Probenbegrenzungsflächen stand. In einem Fall wurde ein 5°-Schrägschliff hergestellt.

Die Dicke der Legierungsschicht ließ sich bei normalem Licht gut vermessen, wenn man das Stahlgefüge mit alkoholischer HNO_3 angeätzt hatte.

Guter Kontrast zwischen einzelnen Körnern der Legierungsschicht oder zwischen verschiedenen intermetallischen Phasen wurde erhalten, wenn man gut polierte Querschliffe in polarisiertem Licht bei gekreuzten Nicols betrachtete.

Durch Aufdampfen dünner FeO-Interferenzschichten konnte das Erstarrungsgefüge des äußeren Aluminiumüberzugs gut sichtbar gemacht werden.

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das REM kam für die Darstellung der Grenze zwischen innerer Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug bei höheren Vergrößerungen zum Einsatz. Ferner wurden Untersuchungen am REM in Verbindung mit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDAX) durchgeführt.

4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das TEM wurde für die Darstellung intermetallischer Phasen im Bereich der Grenze zwischen innerer Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug bei hohen Vergrößerungen benutzt. Diese Phasen wurden mit Hilfe der Elektronenbeugung identifiziert.

4.3.4 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen mit einem Zählrohrdiffraktometer dienten zur Phasenerkennung und zum Aufzeigen einer Wachstumstextur in der inneren Legierungsschicht.

4.3.5 Naßchemische Analysen

Bei den Untersuchungen zur Eisenanreicherung in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen mußte nach dem Schmelztauchen der Eisengehalt der erstarrten Aluminiumlegierung bestimmt werden. Dazu

wurden Stücke einer solchen Aluminiumlegierung zunächst in konzentrierter Natronlauge aufgelöst. Dabei löste sich nur das Aluminium. Die verbleibende Suspension wurde durch eine geeignete Fritte gesaugt, in der das Eisen zurückblieb. Anschließend wurde das Eisen mit heißer Salzsäure aus der Fritte gelöst und in einem Meßkolben gesammelt. Alles in Lösung befindliche Eisen wurde zu Fe^{3+} oxidiert. Dann konnte nach Einstellung eines geeigneten pH-Werts und Zugabe eines Sulfosalicylsäureindikators mit 0,1M Titriplex III-Lösung der Firma Merck bis zum Farbumschlag titriert werden. Dabei entsprach 1ml verbrauchter Titrierlösung einer Eisenmenge von 5,585 mg.

4.4 Meßwerte

4.4.1 Bestimmung von Dickenwerten im Falle unregelmäßig gewachsener Schichten

In Abb. 15 ist schematisch der Querschliff einer tauchaluminieren Probe dargestellt. Zwischen Stahl und mitausgezogenem und erstarrtem Aluminium befindet sich die Reaktionsschicht, deren Dicke bestimmt werden soll. Wie aus Abb. 15 hervorgeht, wurde von jeder der vier Seitenmitten einer Tauchprobe eine Aufnahme der Reaktionsschicht gemacht. Abb. 16 zeigt eine solche Aufnahme. Die 4 Bilder wurden so aufgenommen, daß die oberen und unteren Bildkanten parallel zur jeweiligen Proben-seite verliefen. Die Grenze zwischen Legierungsschicht und Aluminiumüberzug ist zerklüftet ausgebildet. Die Tiefe dieser Zerklüftung ist klein gegen die Schichtdicke. In der Mitte dieser zerklüfteten Zone wurde eine Linie gezogen. Der Betrag der Wachstumsfläche der Legierungsschicht sollte sich dabei nicht ändern, wenn zu ihrer Bestimmung diese Linie anstelle der wahren Grenzlinie als äußere Begrenzung gewählt wurde. Die Größe der Wachstumsfläche wurde bestimmt. Teilt man diese Wachstumsfläche durch die Länge der oberen Bildkante und die Vergrößerung des Bildes erhält man einen Wert für die mittlere Dicke der Legierungsschicht.

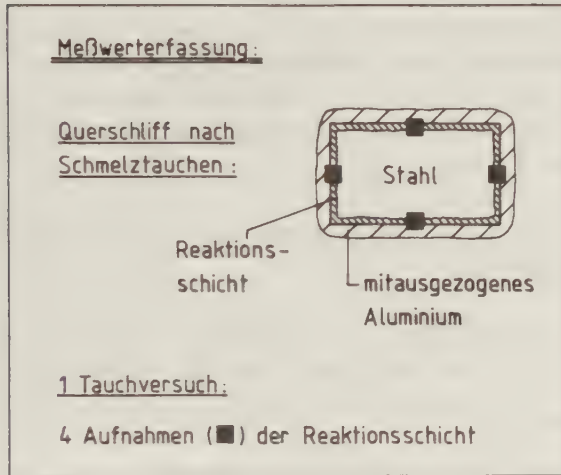


Abb. 15: Schematische Darstellung des Querschliffes einer tauchaluminierten Probe

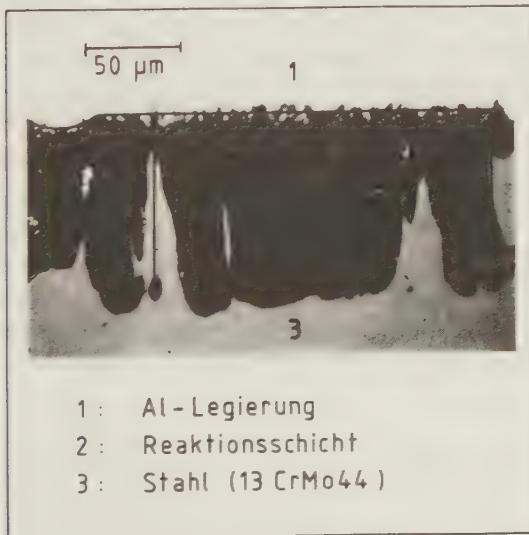


Abb. 16: Aufnahme der Reaktionsschicht zur Dickenmessung (Auf die polierte Schliff-oberfläche wurde eine dünne FeO-Interferenzschicht aufgedampft)

Von jeder Stelle lokaler weitester Vordringung der Legierungsschicht wurde eine Senkrechte zur oberen Bildkante bis zu der in der zerklüfteten Zone gezogenen Linie gezeichnet, wie in Abb. 16 zu sehen ist. Die Länge einer solchen Strecke, geteilt durch die Vergrößerung des jeweiligen Bildes, wird im Folgenden als d_i -Wert bezeichnet.

Aus den 4 Bildern eines Tauchversuchs wurden folgende Dickenwerte bestimmt:

d_{fL} : Mittelwert der aus den 4 Wachstumsflächen erhaltenen mittleren Legierungsschichtdicken

d_{max} : Größter auftretender d_i -Wert

d_{mit} : Mittelwert aller d_i -Werte

Die Anzahl der pro Versuch zum Legierungsschichtwachstum nach dem Schmelztauchen von 13 CrMo 44 in reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen ausgemessenen d_i -Werte betrug zwischen 40 und 102. Die d_i -Werte aller Versuche waren normalverteilt. In Abb. 17 sind die Verteilungen der d_i -Werte aus 4 Tauchversuchen in einem Wahrscheinlichkeitsnetz dargestellt. (Eine Gauss'sche Normalverteilung erscheint in einem Wahrscheinlichkeitsnetz als Gerade /z.B. 70/.) Tauchtemperatur T , Tauchzeit t sowie Anzahl j der d_i -Werte und Art der Schmelzen (rein: Al, eisengesättigt: Al_{Fe}) der 4 Tauchversuche sind in Abb. 17 angegeben. Neben dem Mittelwert d_{mit} der d_i -Werte wurden die Standardabweichungen σ der d_i -Werte zu diesem Mittelwert bestimmt.

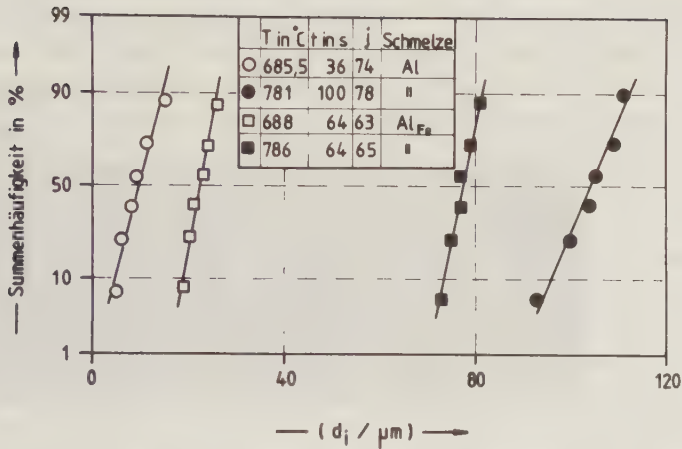


Abb. 17: Darstellung der Verteilung der d_i -Werte aus 4 Tauchversuchen in einem Wahrscheinlichkeitsnetz

4.4.2 Bestimmung der mittleren Breite von η -Kristalliten

Abb. 18 zeigt das Aussehen der η -Schicht bei lichtmikroskopischer Betrachtung in polarisiertem Licht mit gekreuzten Nicols. Legt man in Abb. 18 eine Schnittlinie der Länge L parallel zu den ehemaligen Probenseiten und ermittelt die Anzahl p der geschnittenen η -Kristallite, ergibt sich die mittlere Breite b der η -Kristallite mit der Bildvergrößerung M zu:

$$b = \frac{L}{M \cdot p} \quad (4.1)$$

In den Versuchen zur Bestimmung der mittleren Kristallitbreite lag p zwischen 37 und 116.

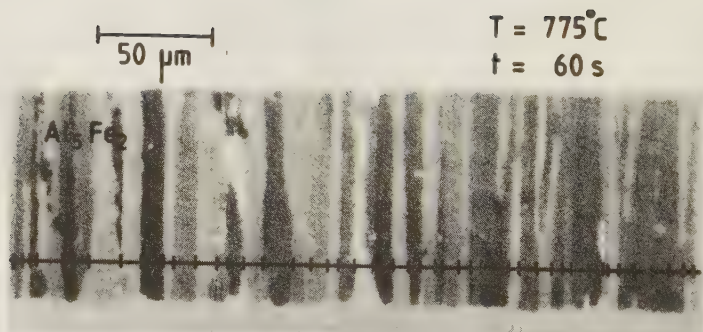


Abb. 18: Bestimmung der mittleren η -Kristallitbreite nach dem Schnittlinienverfahren

4.4.3 Ermittlung der Eisenkonzentration in erstarrtem Schmelzbadaluminium

Es erwies sich als zu umständlich zur Ermittlung des Eisengehaltes nach 4.3.5 den gesamten 200 g-Aluminiumzylinder in Natronlauge aufzulösen. Deshalb wurden dem Zylinder mit einer Trennscheibe kleinere Proben entnommen, mit denen wie in 4.3.5 dargelegt verfahren wurde. Pro Versuch wurden zwischen 3 und 8 Proben entnommen, deren Massen zwischen 3 g und 16 g lagen.

Bei der Probennahme wurde dem Umstand Rechnung getragen, daß das Eisen infolge von Seigerungsvorgängen beim Erstarren nicht homogen verteilt im Aluminiumzylinder vorlag. Ausführliche metallographische Untersuchungen zeigten /69/, daß die Anzahl der beim Erstarren der eisenhaltigen Aluminiumschmelzen entstehenden θ -Nadeln pro Volumen im Zylinder von oben nach unten zunahm, während es keine Häufigkeitsunterschiede im Volumen

zwischen Zylindermitte und Zylinderrand gab. Eine Probe wurde daher so entnommen, daß die Probenhöhe gleich der Zylinderhöhe war, wobei die Probengrundfläche mit der Zylindergrundfläche übereinstimmte und die seitlichen Probenbegrenzungsflächen senkrecht auf der Probengrundfläche standen. Für einen Versuch wurde als Meßwert der Eisenkonzentration der Mittelwert der Eisenkonzentrationen in den aus dem Zylinder entnommenen Proben gebildet. Ferner wurde die mittlere Abweichung der Eisenkonzentrationen der einzelnen Proben zu diesem Mittelwert bestimmt.

Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß die angegebenen Werte für die Eisenkonzentration systematisch zu niedrig bestimmt wurden, da sich im mitausgezogenen Aluminium auch in Lösung gegangenes Eisen befand. Folgende Abschätzung zeigt, daß der hierdurch entstandene Fehler klein ist: Beträgt das Gewicht des mitausgezogenen Aluminiumüberzugs 0,5 g und herrscht darin eine mittlere Eisenkonzentration von 1 Gewichtsprozent, so wurden 5 mg in Lösung gegangenes Eisen mitausgezogen. Dieser Wert ist viel kleiner, als die geringste Eisenmenge, die im Verlauf der Tauchversuche in das anfänglich reine Aluminium gelangte. Diese Eisenmenge lag bei 70 mg .

4.5 Berechnung einer Näherungsgeraden für eine Menge von Punkten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Will man z Punktepaare $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_z, y_z)$ durch eine Gerade der Form

$$y = s \cdot x + a \quad (4.2)$$

bestmöglich annähern, kann man dies durch Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erreichen, welche in Lehrbüchern /z.B. 70/ beschrieben ist. Dieses Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung von Steigungen s und Achsenabschnitten a verwendet.

Die Steigung s einer solchen Geraden ergibt sich zu:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^z x_i y_i - z \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum_{i=1}^z x_i^2 - z \cdot \bar{x}^2} \quad (4.3)$$

mit:

$\bar{x}, \bar{y}$: arithmetische Mittelwerte aller
 x_i - bzw. y_i -Werte

Der Achsenabschnitt a einer solchen Geraden ergibt sich zu:

$$a = \bar{y} - s \cdot \bar{x} \quad (4.4)$$

Als Maß für die Güte einer solchen Annäherung dient der Standardschätzfehler (SSF) oder der Korrelationskoeffizient (Korr.). Bezeichnet man mit $\hat{y}$ den Wert von y für gegebene Werte von x , wie er aus Gleichung 4.2 mit s aus Gleichung 4.3 und a aus Gleichung 4.4 geschätzt wird, so erhält man den Standardschätzfehler zu

$$SSF = \left(\sum_{i=1}^z (y_i - \hat{y}_i)^2 / z \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Dieser Standardschätzfehler besitzt Eigenschaften, die analog denen der Standardabweichung sind: Legt man parallele Linien in den Abständen SSF, 2 SSF und 3 SSF zur Regressionsgeraden, würde man bei genügend großem z herausfinden, daß zwischen diesen Parallelen etwa 68%, 95% und 99,7% der Meßpunkte liegen. Der Korrelationskoeffizient errechnet sich im Falle positiver linearer Korrelation (Gerade mit positiver Steigung) nach:

$$\text{Korr.} = \left(\frac{\sum_{i=1}^z (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^z (y_i - \bar{y})^2} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

Dieser Korrelationskoeffizient ist umso näher bei 1, je besser die Korrelation ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Aufbau von Feuraluminierschutzschichten

Alle Untersuchungen, über die in den Kapiteln 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 und 5.1.6 berichtet wird, wurden mit dem Aluminium durchgeführt, welches auch für die Untersuchungen zur Reaktionskinetik verwendet wurde (vgl. Kap. 4.1.1). Die Tauchproben wurden durchweg nach Ablauf der Tauchzeit innerhalb 1s in Wasser abgeschreckt.

Die Untersuchungen, über die in den Kapiteln 5.1.4 und 5.1.5 berichtet wird, wurden mit Aluminium technischer Reinheit durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.1).

5.1.1 Schichtaufbau nach dem Tauchaluminieren von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen

5.1.1.1 η -Phase als Hauptbestandteil der Legierungsschicht

Man kann das Wachstum der Legierungsschicht schon bei relativ niedrigen Tauchtemperaturen gut verfolgen. Abb. 19 zeigt die Legierungsschicht nach unterschiedlichen Tauchzeiten bei 685,5°C. Sie erscheint grau zwischen dem weißen Aluminium und dem in alkoholischer HNO_3 geätzten Stahlgefüge, in welchem deutlich zwischen den Ferrit- und Perlitbereichen unterschieden werden kann.

In Abb. 20 ist die aus einer Photomontage erhaltene makroskopische Abbildung eines metallographischen Querschliffes einer tauchaluminierten Probe dargestellt. Tauchtemperatur bzw. Tauchzeit betragen 781°C bzw. 900 s. Da das Stahlgefüge nur in Umgebung der Legierungsschicht aufgenommen wurde, erscheint das Probeninnere weiß. In Abb. 20 sind die Dicken d_0 , d_1 und d_2 eingetragen. d_0 ist die mit einer Mikrometerschraube vor dem

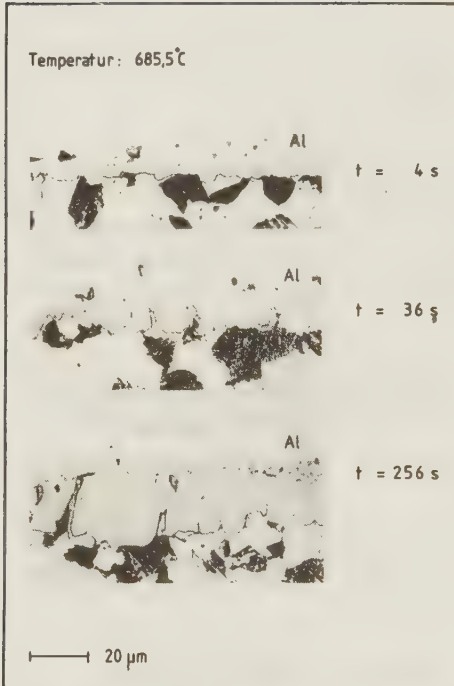


Abb. 19:

Legierungsschicht nach dem Schmelztauchen von 13 CrMo 44 in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen bei 685,5°C

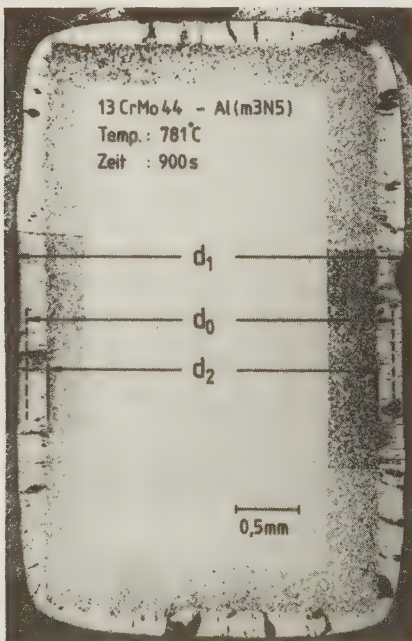


Abb. 20:

makroskopisches Bild des Querschliffs einer tauchaluminierten Probe (Photomontage)

Schmelztauchen bestimmte Ausgangsdicke der Probe. d_1 bzw. d_2 verbindet die Tangenten an die äußeren bzw. inneren Phasengrenzen der Legierungsschicht. Mit d_0 , d_1 und d_2 lassen sich folgende Größen abschätzen:

$$\text{Dicke der Legierungsschicht} \quad : \quad \frac{d_1 - d_2}{2} \quad (5.1)$$

(Dieser Wert entspricht in etwa dem $d_{\max}$ -Wert aus Kap. 4.4.1.)

$$\begin{array}{l} \text{Dicke der zur Legierungs-} \\ \text{schichtbildung verbrauchten} \\ \text{Eisenschicht} \end{array} \quad : \quad \frac{d_0 - d_2}{2} \quad (5.2)$$

$$\begin{array}{l} \text{Teil des Legierungsschicht-} \\ \text{wachstums, der von der dilatome-} \\ \text{trischen Meßanordnung /42/ er-} \\ \text{faßt wurde} \end{array} \quad : \quad \frac{d_1 - d_0}{2} \quad (5.3)$$

Aus dem Ausdruck 5.3 läßt sich ersehen, daß die Angaben von Heumann und Dittrich /46/ bezüglich der dilatometrischen Meßwerte von Gebhardt und Obrowski /42/ nicht zutreffen. Das Dilatometer erfaßt nur einen Teil der Legierungsschichtdicke, nicht einen Mittelwert dieser Legierungsschichtdicke.

Sowohl aus Abb. 19 als auch aus Abb. 20 ist der unregelmäßige Verlauf der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Stahl zu ersehen.

Abb. 21 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der Legierungsschicht bei polarisiertem Licht und gekreuzten Nicols. Tauchtemperatur bzw. Tauchzeit betrugen 779°C bzw. 900 s. Deutlich sind einzelne Kristallite zu erkennen, die von der Phasengrenze Legierungsschicht/äußerer Aluminiumüberzug bis zur Phasengrenze Legierungsschicht/Stahl reichen.

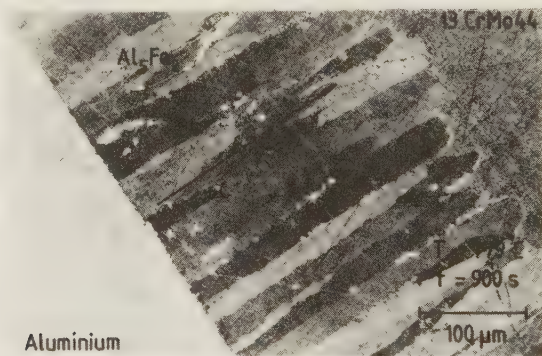


Abb. 21: Aufnahme der Legierungsschicht (pol. Licht, gekr. Nicols); 13 CrMo 44 - Rein-Al;
 $T = 779^{\circ}\text{C}$, $t = 900 \text{ s}$

Für das Folgende wurde zunächst der äußere Aluminiumüberzug entfernt. Richtet man dann einen Röntgenstrahl auf die Basis der Kristallite, erhält man nur einen Reflex, der dem kürzesten Netzebenenabstand in Richtung der c-Achse des orthorhombischen Gitters der η -Phase entspricht. Stellt man anschließend durch Feilen ein feines Pulver aus der Legierungsschicht her und untersucht dieses röntgenographisch, kann man die Legierungsschicht als η -Phase identifizieren. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Abb. 22 dargestellt.

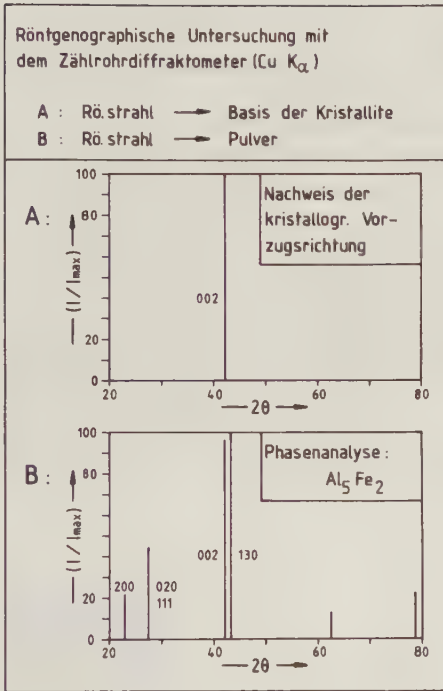


Abb. 22:

Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen der η -Schicht

In Abb. 23 sind die Ergebnisse dargestellt, die mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDAX) am REM erhalten wurden. Diese stammen von Punktanalysen (energiedispersive Röntgenanalysen kleinster Probenbereiche am REM) in der Nähe der Kleinlasthärtemarkierungen, die in Abb. 23 zu sehen sind. Aus den gemessenen Spektren, in denen nur die Elemente Eisen und Aluminium Peaks lieferten, wurden nach Untergrundabzug und ZAF-Korrektur Konzentrationswerte errechnet, die in Abb. 23 über der jeweiligen Kleinlasthärtemarkierung dargestellt sind. Diese Werte liegen im Existenzbereich der η -Phase, wie ihn das Zustandsdiagramm in Abb. 4 angibt.

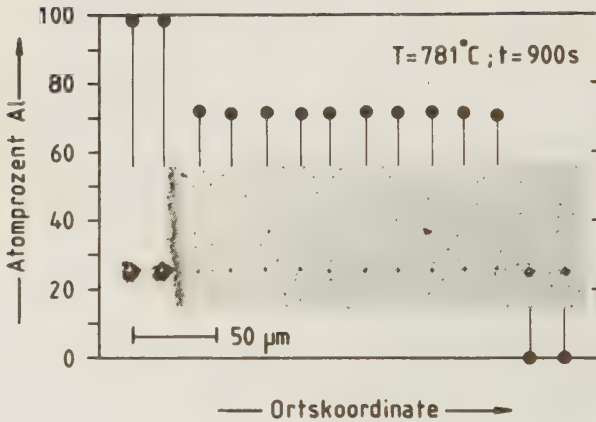


Abb. 23:

Konzentrationsver-
lauf des Aluminiums
über dem Ort in
Aluminiumüberzug,
 η -Phase und Stahl;
13 CrMo 44 - Rein-Al;
 $T = 781^{\circ}\text{C}$, $t = 900 \text{ s}$.

Auch die chemische Analyse des Legierungsschichtpulvers nach 4.3.5 lieferte einen Wert für die Aluminiumkonzentration von 70 Atomprozent Aluminium (47,4 Gewichtsprozent Eisen), der gut mit dem Existenzbereich der η -Phase laut Zustandsdiagramm Abb. 4 in Einklang ist.

Soweit entsprechen die vorliegenden Ergebnisse dem, was in der Literatur vom Aufbau einer solchen Legierungsschicht berichtet wird: Die Legierungsschicht besteht nahezu ausschließlich aus η -Phase, die eine Wachstumstextur in Richtung der c-Achse ihrer orthorhombischen Elementarzelle aufweist.

5.1.1.2 Ausbildungsform der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug

Obwohl man nicht umhin kann, die Ausbildung einer Zerklüftung beim Schmelztauchen im Bereich der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug festzustellen, wurde dieser Sachverhalt in der Literatur noch nicht angesprochen. In Abb. 24 ist die Ausbildung dieses zerklüfteten Bereichs nach

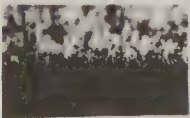
Ausbildung des zerklüfteten Übergangsbereiches Aluminium/intermetallische Phase bei der Reaktion von 13CrMo44 mit Al (m3N5) bei 781°C nach unterschiedlichen Tauchzeiten



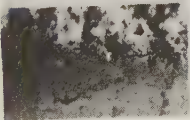
36 s



64 s



100 s



900 s

120 µm

Abb. 24:

Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug nach dem Schmelztauchen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen

unterschiedlichen Tauchzeiten bei einer Tauchtemperatur von 781°C dargestellt. Das Ausmaß dieser Zerklüftung geht deutlich über das Ausmaß der Oberflächenunebenheiten hinaus, die nach

dem Vorwärmen der Proben unter dem verwendeten Flußmittelüberzug zu finden sind, wie ein Vergleich von Abb. 24 mit Abb. 14 zeigt. Diese Zerklüftung entsteht beim Schmelztauchen. Im Verlauf des Interdiffusionsprozesses beim Schmelztauchen gelangt Eisen in die Schmelze. Muß dazu Eisen sowohl im Festkörper als auch in der Schmelze diffundieren, wird die Grenzfläche zwischen Legierungsschicht und Schmelze zur instabilen Grenzfläche im Sinne von Kap. 2.2.2. Das Ausmaß der in Abb. 24 dargestellten Zerklüftungen bleibt dabei für alle Tauchzeiten gleich, weil im Verlauf der Ausbildung der Zerklüftung immer wieder Teile der Legierungsschicht abgetrennt werden, was im Folgenden als Abschnüren bezeichnet wird. In Abb. 25 ist das REM-Bild einer solchen zerklüfteten Phasengrenze dargestellt.

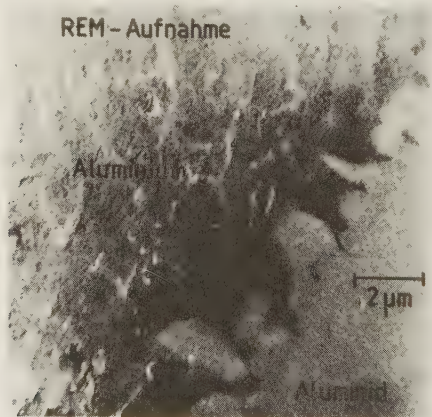


Abb. 25:

Phasengrenze aus Abb. 24 bei höherer Vergrößerung am REM; $T = 781^{\circ}\text{C}$, $t = 900 \text{ s}$.

Im unteren Bildteil ist ein sich abschnürendes Legierungsschichtteilchen zu sehen.

Die Angaben von Rahmel und Schwenk /14/, es handele sich bei der Phasengrenzfläche zwischen Legierungsschicht und Schmelze um eine ebene Phasengrenzfläche, treffen nicht zu. Die Beobachtung der genannten Abschnürvorgänge ist insofern bedeutsam, als bei Beschreibung der Eisenanreicherung in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen durch ein Zeitgesetz der Form von Gleichung 2.4 bzw.

2.6, die Geschwindigkeitskonstante k_1 neben dem Diffusionskoeffizienten von Eisen in der Schmelze und der Dicke einer Diffusionsgrenzschicht auch einen Term beinhalten muß, der diesen Abschnürvorgängen Rechnung trägt. Sie tragen auch zur Eisenanreicherung in der anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelze bei.

Es ist also nicht so, daß nur die Diffusion von Eisen durch eine Flüssigkeitsgrenzschicht der Dicke δ das Geschehen bei der Eisenanreicherung in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen während des Schmelztauchens bestimmt, wie dies Darby und Mitarbeiter /58/ sowie Niinomi und Mitarbeiter /59/ glauben.

Vermutlich handelt es sich bei dem von Komatsu und Mitarbeitern /53/ beobachteten schmalen Saum mit Teilchen einer weiteren Phase (fine particle layer) um den Bereich dieser instabilen Grenzfläche mit abgeschnürten Teilchen der Legierungsschicht.

5.1.1.3 Nachweis der θ -Phase als Bestandteil der Legierungsschicht

Stellt man mit Hilfe einer geeigneten Stahlschablone einen 50° -Schräganstrich von Stahlprobe, Legierungsschicht und Aluminiumüberzug her, beobachtet man am Lichtmikroskop (bei polarisiertem Licht und gekreuzten Nicols) im Bereich zwischen η -Phase und Aluminiumüberzug eine etwa $5\mu\text{m}$ dicke Schicht einer weiteren Phase. Diese ist in Abb. 26 zu sehen. In Abb. 26 entspricht der $100\mu\text{m}$ -Doppelpfeil der Bildvergrößerung. In Richtung des

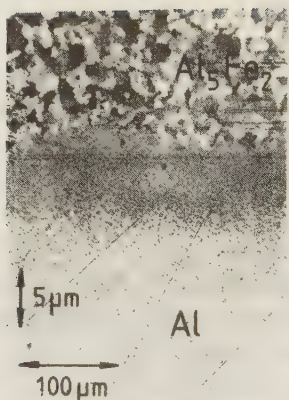


Abb. 26:

θ -Phase im 5° -Schräganstrich
(pol. Licht; gekr. Nicols);
100µm-Doppelpfeil entspricht
Bildvergrößerung; 13 CrMo 44 -
Rein-Al; $T = 790^\circ\text{C}$, $t = 900\text{ s}$.

5µm-Doppelpfeiles erscheinen die Schichtdicken aufgrund des 5° -Schräganstrichs 11,5 mal dicker als sie wirklich sind.

Es gelang diese Schicht mit Hilfe der Elektronenbeugung im TEM als θ -Phase (Al_3Fe) zu identifizieren. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde der 5° -Schräganstrich mechanisch gedünnt. Dann wurden zylindrische Scheibchen ausgestanzt, in deren Zentrum die θ -Phase verlief, die anschließend mit dem Düsenstrahlverfahren /65/ elektrolytisch gedünnt wurden. Mit Mühe und etwas Glück gelang es eine TEM-Probe so herzustellen, daß die zu identifizierende Schicht im durchstrahlbaren Bereich der TEM-Probe lag. Dies war bei der TEM-Probe aus Abb. 27 der Fall. Das Loch der TEM-Probe ist in Abb. 28 bei höherer Vergrößerung in einer lichtmikroskopischen Abbildung dargestellt. Der 50µm-Balken entspricht der Vergrößerung des Bildes. In Richtung des 10µm-Balkens erscheinen die wahren Längenwerte aufgrund des 5° -Schräganstrichs 11,5 mal größer als sie wirklich sind. In Abb. 28 sind zwei Stellen markiert, an denen der Lochrand im TEM durchstrahlt wurde. Abb. 29 bzw. 30 zeigen das Aussehen von Stelle 1 bzw. 2 im TEM. Bei Stelle 1 handelt es sich um ein einphasiges Gebiet aus der zu identifizierenden Schicht. Bei dem zweiphasigen Gebiet von Abb. 30 handelt es sich um den schrägan-

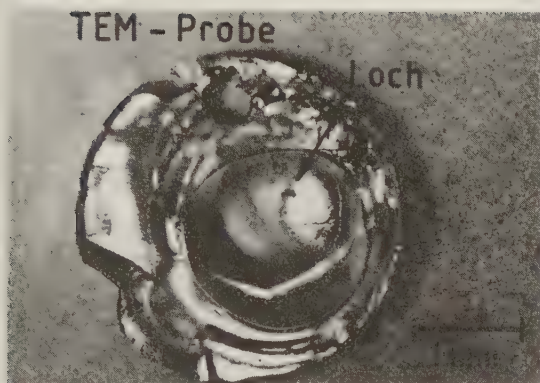


Abb. 27:

TEM-Probe zum Nachweis
der θ -Phase als Teil
der Reaktionsschicht;
13 CrMo 44 - Rein-Al;
 $T = 789^{\circ}\text{C}$, $t = 900 \text{ s}$

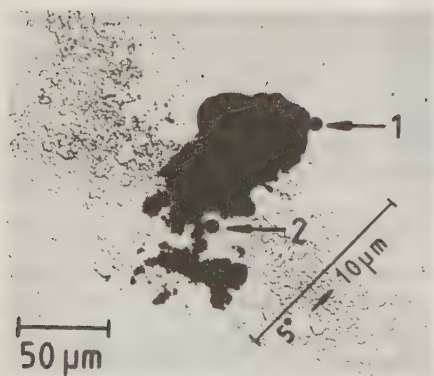


Abb. 28:

Loch der TEM-Probe aus
Abb. 27 in einer licht-
mikroskopischen Ab-
bildung

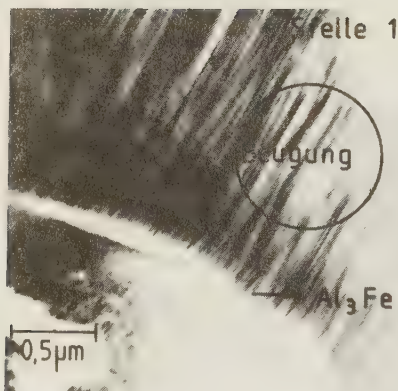


Abb. 29:

TEM-Bild von Stelle 1
aus Abb. 28

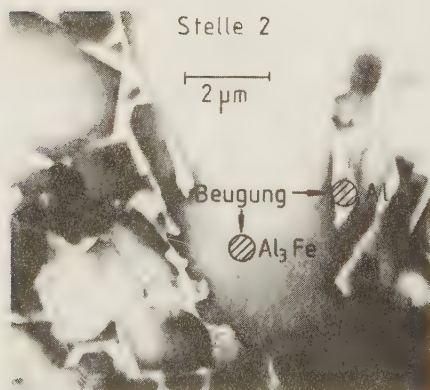


Abb. 30:

TEM-Bild von Stelle 2
aus Abb. 28

geschliffenen zerklüfteten Bereich der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug (vgl. Kap. 5.1.1.2). Abb. 31 zeigt das Beugungsbild von Stelle 1. Es konnte eindeutig auf das monokline Gitter der θ -Phase (Al_3Fe) hin indiziert werden /66/. Die Indizierung des Beugungsbildes von Stelle 1 ist auch in Abb. 31 dargestellt. Ebenso konnten mittels Elektronenbeugung die zwei Phasen in Abb. 30 als θ -Phase und Aluminium identifiziert werden.

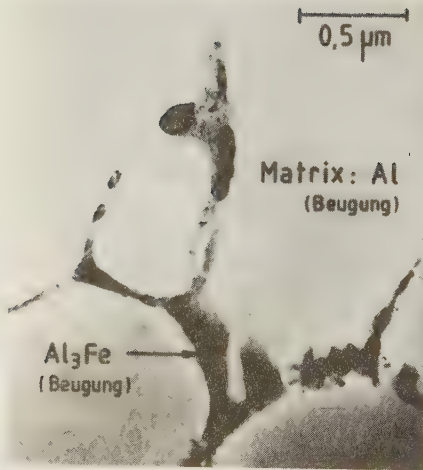


Abb. 32:

TEM-Bild des äußeren Aluminiumüberzugs (Tauchbedingungen wie für Probe aus Abb. 27)

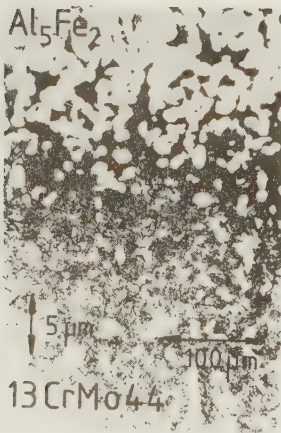


Abb. 33:

Kohlenstoffanreicherung im 5° -Schrägschliff;
13 CrMo 44 - Rein-Al;
 $T = 790^\circ\text{C}$, $t = 900 \text{ s}$;
 $100 \mu\text{m}$ -Doppelpfeil entspricht Bildvergrößerung

5.1.1.5 Kohlenstoffanreicherung im Stahl an der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Stahl

Abb. 33 zeigt das Gebiet der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Stahl in einem 50° -Schrägschliff (vgl. Kap. 5.1.1.3), nach Ätzung des Stahlgefüges in alkoholischer HNO_3 . In Abb. 33 entspricht der $100\mu\text{m}$ -Doppelpfeil der Bildvergrößerung. Das Stahlgefüge in Abb. 33 weist nach der Ätzung in der Nähe der Phasengrenze eine wesentlich stärkere Schwärzung auf, als im Probeninnern. Das deutet auf eine Kohlenstoffanreicherung hin.

Es gelang nicht eine TEM-Probe so herzustellen, daß dieser Bereich durchstrahlbar war.

5.1.2 Schichtaufbau nach dem Tauchaluminieren von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in eisengesättigten Aluminiumschmelzen

Im Folgenden soll auf Unterschiede im Schichtaufbau hingewiesen werden, die man nach dem Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen bei einer Tauchtemperatur von etwa 785°C und einer Tauchzeit von 900 s beobachtet. Unter diesen Bedingungen wurden 2 Tauchversuche in reinen und 2 Tauchversuche in eisengesättigten Aluminiumschmelzen durchgeführt. Für diese Tauchversuche wurden nach Kap. 4.4.1 die Dickenwerte d_{max} , d_{mit} und d_f ermittelt. Ferner wurden wie in Kap. 5.1.1.1 die Werte $0,5 \cdot (d_1 - d_2)$, $0,5 \cdot (d_0 - d_2)$ und $0,5 \cdot (d_1 - d_0)$ ermittelt. Die jeweiligen Werte für 2 Tauchversuche unter gleichen Bedingungen wurden gemittelt. Sie sind in nachfolgender Tabelle dargestellt:

Meßwert	eisengesättigtes Aluminium	reines Aluminium
$d_{\max}$	354 μm	285 μm
d_{mit}	338 μm	254 μm
d_{f1}	322 μm	241 μm
$0,5 \cdot (d_1 - d_2)$	351 μm	264 μm
$0,5 \cdot (d_1 - d_0)$	284 μm	74 μm
$0,5 \cdot (d_0 - d_2)$	67 μm	190 μm

Tabelle 5.1: Dickenwerte nach dem Tauchaluminieren von
13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw. eisenge-
sättigten Aluminiumschmelzen bei etwa 785°C nach
einer Tauchzeit von 900 s

Man erkennt, daß man beim Schmelztauchen in reinen Aluminiumschmelzen kleinere Legierungsschichtdicken erhält, als beim Schmelztauchen in eisengesättigten Aluminiumschmelzen. Bei der Reaktion in eisengesättigten Aluminiumschmelzen wird weniger Eisen verbraucht als bei der Reaktion in reinen Aluminiumschmelzen ($0,5 \cdot (d_0 - d_2)$). Die Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Schmelze hat sich bei der Reaktion in eisengesättigten Aluminiumschmelzen weiter in Richtung Schmelze bewegt als im Falle der Reaktion in reinen Aluminiumschmelzen ($0,5 \cdot (d_1 - d_0)$). Es zeigt sich ferner, daß im Falle der Reaktion in eisengesättigten Aluminiumschmelzen nahezu das gesamte verbrauchte Eisen in der Legierungsschicht zu finden ist, während im Falle der Reaktion in reinen Aluminiumschmelzen nur etwa 1/3 des verbrauchten Eisens zur Legierungsschichtbildung beiträgt und die übrigen 2/3 mit der Methode aus Kap. 4.4.3 im

erstarrten Aluminium zu finden sind. (Die Rechnung erfolgte unter der Annahme, daß die gesamte Legierungsschicht aus η -Phase besteht. Der Wert für die Dichte der η -Phase wurde der Arbeit von Heumann und Dittrich /46/ entnommen. Der Wert für die Dichte des Eisens wurde einem Tabellenwerk /67/ entnommen.)

Aus Abb. 34 ist zu ersehen, daß im äußeren Aluminiumüberzug im Falle der Versuche in eisengesättigten Aluminiumschmelzen in

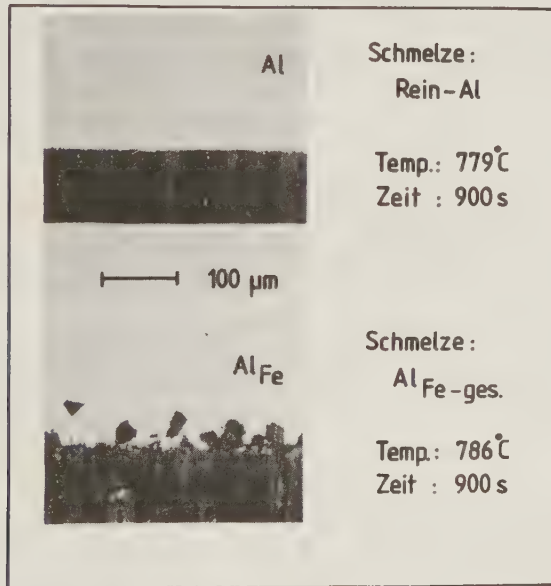


Abb. 34: Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug nach dem Schmelztauchen von 13 CrMo 44 in anfänglich reinen (Rein-Al) bzw. eisengesättigten (Al_{Fe}-ges.) Aluminiumschmelzen (pol. Licht, gekr. Nicols)

der Nähe der Phasengrenze zur Legierungsschicht etwa 10-20µm große Al_3Fe -Teilchen auftreten, die bei den Versuchen in reinen Aluminiumschmelzen dort nicht beobachtet werden. (Die Zusammensetzung dieser Teilchen wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse am REM zu 74 Atomprozent Aluminium und 26 Atomprozent Eisen bestimmt. Diese Zusammensetzung entspricht im Zustandsdiagramm Abb. 4 der Zusammensetzung der Phase Al_3Fe .) Außerdem ist die Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug im Falle des Tauchens in eisengesättigte Schmelzen nicht glatt ausgebildet, wie man zunächst erwarten könnte. Folgende Deutung wird vorgeschlagen: Wenn Aluminiumatome eine eisengesättigte Aluminiumschmelze verlassen um festkörperseitig Al_5Fe_2 zu bilden, wird die Schmelze in der Nähe der Festkörperoberfläche an Eisen übersättigt. Bei ausreichender Übersättigung können die Al_3Fe -Teilchen ausfallen, die man im unteren Teil der Abb. 34 sieht. Aufgrund deren stöchiometrischer Zusammensetzung sinkt damit die Eisenkonzentration in der Schmelze in der Nähe der Festkörperoberfläche unter die Sättigungskonzentration. Eisen kann dann wieder aus dem Festkörper in die Schmelze usw. Bestärkt werden diese Vorstellungen durch folgenden Befund /68/: Eine 13 CrMo 44-Probe mit 11,74 g wird mit 200,03 g Aluminium im Graphittiegel der in Kap. 4.2.1 beschriebenen Anordnung zusammengebracht und 164 Stunden unter Schutzgas bei 793°C gehalten. Das Eisen besitzt laut Einwaage einen Mengenanteil von 5,5 Gewichtsprozent. Die Sättigungskonzentration für Eisen bei dieser Temperatur beträgt nach Abb. 5 4,5 Gewichtsprozent. Nach Versuchsende findet man im gesamten erstarrten Schmelzbadaluminium nur noch Aluminium und feinverteiltes Al_3Fe . Das heißt aber, daß auch die eisengesättigte Aluminiumschmelze noch mit dem Festkörper weiterreagiert hat. Thermodynamisch ist das auch möglich, denn es steht solange Triebkraft für den Stofftransport zur Verfügung bis der Gleichgewichtszustand laut Zustandsdiagramm eingestellt ist.

Wenn sich diese Effekte auch bei kurzen Tauchzeiten in eisen-gesättigten Aluminiumschmelzen kaum bemerkbar machen ist es dennoch falsch, wenn Heumann und Dittrich /46/ glauben, es passiere schmelzseitig nichts, wenn man die Schmelze mit Eisen sättigt. (Für den Technologen bedeutet dieser Befund, daß eine von ihm zum Feualuminieren über längere Zeit verwendete anfänglich reine Aluminiumschmelze nicht nur solange Eisen aus dem zu beschichtenden Stahlteil aufnimmt, bis sie eisengesättigt ist, sondern auch über diesen Zeitpunkt hinaus Eisen vom zu beschichtenden Teil entfernt und in θ -Phase umwandelt. Der Mengenanteil an θ -Phase in der eisengesättigten Schmelze steigt dabei ständig.)

5.1.3 Schichtaufbau nach dem Tauchaluminieren von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen mit 2 Gewichtsprozent Silizium

Wie in Abb. 35 zu sehen ist, erhält man unter sonst gleichen Tauchbedingungen beim Schmelztauchen in siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen wesentlich dünnere Legierungsschichten als beim Schmelztauchen in siliziumfreien Aluminiumschmelzen. Man erkennt im unteren Schliffbild von Abb. 35, daß die Legierungsschicht nach dem Schmelztauchen in einer Schmelze mit 2 Gewichtsprozent Silizium aus 2 Phasen besteht. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse am REM erhält man für die kleinere äußere Phase folgende Werte für die Zusammensetzung: 59 Gewichtsprozent Aluminium, 2 Gewichtsprozent Silizium, 39 Gewichtsprozent Eisen. Diese Werte entsprechen der Zusammensetzung der θ -Phase im Gehaltsdreieck der Abb. 9. Für die größere innere Schicht erhält man: 53 Gewichtsprozent Aluminium, 2 Gewichtsprozent Silizium, 45 Gewichtsprozent Eisen. Diese Werte entsprechen der Zusammensetzung der η -Phase im Gehaltsdreieck der Abb. 9.

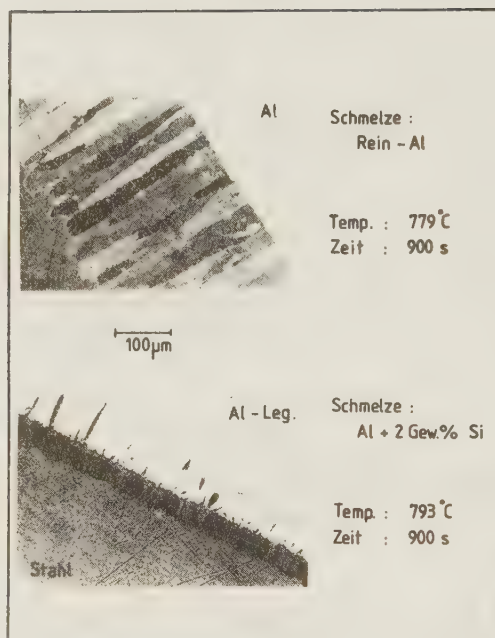


Abb. 35:

Legierungsschichten
nach dem Schmelztauchen
von 13 CrMo 44 in an-
fänglich reinen bzw.
siliziumhaltigen
Aluminiumschmelzen

Nach dem Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in Aluminiumschmelzen mit 2 Gewichtsprozent Silizium hat die θ -Phase einen größeren Anteil an der Gesamtdicke der Legierungsschicht als nach dem Schmelztauchen dieses Stahls in siliziumfreien Aluminiumschmelzen. In letzterem Fall beträgt die Dicke der θ -Phase 5 μm bei einer Gesamtlegierungsschichtdicke von etwa 300 μm (vgl. Kap. 5.1.1), während im ersten Fall die θ -Schicht 10 μm dick ist und die Gesamtlegierungsschichtdicke bei 45 μm liegt. Die η -Phase stellt aber auch im ersten Fall einen Großteil der Legierungsschichtdicke. Sowohl nach dem Schmelztauchen in reinen Aluminiumschmelzen, als auch nach dem Schmelztauchen in Aluminiumschmelzen mit 2 Gewichtsprozent

Silizium wurden Punktanalysen (energiedispersive Röntgenanalysen kleinster Probenbereiche) in den Legierungsschichten im Bereich der jeweiligen η -Phasen am REM durchgeführt. Die erhaltenen Spektren und die daraus nach Untergrundabzug und ZAF-Korrektur errechneten Konzentrationswerte sind in Abb. 36 zu sehen.

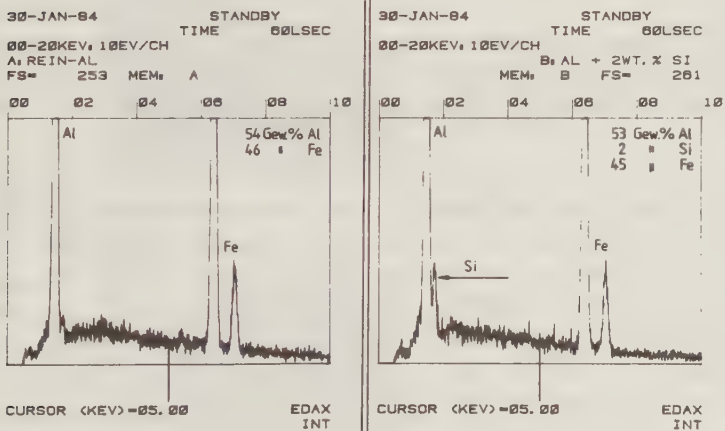


Abb. 36: Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalysen der Legierungsschichten aus Abb. 35

Beim Tauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in Aluminiumschmelzen mit 2 Gewichtsprozent Silizium entstehen in der Legierungsschicht keine anderen Phasen als beim Tauchen in reine Aluminiumschmelzen. Die η - und θ -Phasen enthalten jedoch jeweils 2 Gewichtsprozent Silizium. Die η -Phase bleibt Hauptbestandteil der Legierungsschicht. Die hiermit nicht übereinstimmenden Befunde anderer Autoren (vgl. Kap. 2.3.1.3) werden auf die bei deren Untersuchungen eingestellten höheren Silizium-

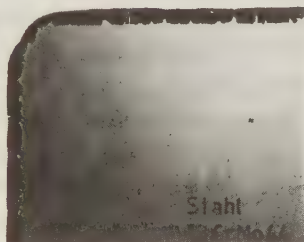
konzentrationen in den Aluminiumschmelzen zurückgeführt. Auf die Verhältnisse im äußeren Aluminiumüberzug wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit in diesem Fall nicht eingegangen. Für die Ausbildungsform der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug gilt dasselbe wie im Falle des Schmelztauchens in reinen Aluminiumschmelzen (vgl. Kap. 5.1.1.2).

5.1.4 Aufbau des äußeren Aluminiumüberzuges nach dem Tauchaluminieren von 13 CrMo 44 in Aluminium technischer Reinheit nach unterschiedlichen Erstarrungsgeschwindigkeiten

Es wurden zwei Tauchversuche in einer Aluminiumschmelze technischer Reinheit durchgeführt, die an Verunreinigungen Eisen und Mangan enthielt. Tauchtemperatur bzw. Tauchzeit betrugen 714°C bzw. 256 s. Eine der tauchaluminierten Proben wurde nach dem Schmelztauchen innerhalb 1 s in Wasser abgeschreckt. Die andere kühlte nach dem Schmelztauchen in der Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur ab. Wie man in Abb. 37 sieht, unterscheiden sich die Gefüge der äußeren Überzüge in beiden Fällen stark. Der äußere Überzug der abgeschreckten Probe weist ein lichtmikroskopisch homogenes Gefüge auf. Im äußeren Überzug der langsam abgekühlten Probe sind deutlich Teilchen einer anderen Phase zu erkennen. Diese liegen auch in Form von Stengelkristalliten vor, die an der Legierungsschicht zu wurzeln scheinen. Die Zusammensetzung dieser Stengelkristallite wurde aus Punktanalysen (energiedispersive Röntgenanalyse kleinster Bereiche dieser Stengelkristallite) am REM zu 85 Atomprozent Aluminium 10 Atomprozent Eisen und 5 Atomprozent Mangan bestimmt. Eine Phasenidentifikation wurde nicht durchgeführt. (Die Legierungsschicht bestand wie im Fall der Verwendung reiner Aluminiumschmelzen aus η -Phase.)

Einfluß unterschiedlicher Abkühlbedingungen :

Aluminium



Temperatur der
Schmelze: 714°C

Tauchzeit: 256 s

→ nach dem Aus-
ziehen in Wasser
(bei 18°C) abge-
schreckt

— 0,5 mm

Aluminium



Temperatur der
Schmelze: 714°C

Tauchzeit: 256 s

→ nach dem Aus-
ziehen unter Schutz-
gas (bei Raumtemp.)
abgekühlt

Abb. 37: Einfluß der Erstarrungsgeschwindigkeiten
auf den Aufbau des äußeren Aluminiumüber-
zuges (Auf die polierten Schliffoberflächen
wurden dünne FeO-Interferenzschichten auf-
gedampft)

Immerhin entspricht das Gefundene dem, was man nach den Ergebnissen von Merz /40/ beim Erstarren eisenhaltiger Aluminiumschmelzen findet: Bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten erscheint das Erstarrungsgefüge lichtmikroskopisch homogen. FeAl_3 -Nadeln sind nur bei langsameren Abkühlgeschwindigkeiten im Lichtmikroskop zu beobachten (vgl. Kap. 2.2.5). Damit ist klar, daß die lichtmikroskopisch zu beobachtenden Stengelkristallite unter geeigneten Bedingungen beim Erstarren entstehen. Es trifft nicht zu, daß sie im Verlauf des Interdiffusionsprozesses beim Schmelztauchen von der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Schmelze in Richtung Schmelze wachsen, wie Gierek und Bajka /63/ glauben.

5.1.5 Aufbau der Legierungsschicht nach dem Schmelztauchen von 13 CrMo 44 - Proben mit unterschiedlichen Ausgangsgefügen

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher 13 CrMo 44-Ausgangsgefüge auf den Aufbau der Legierungsschicht wurden Tauchversuche mit martensitischen und grobkorngeglühten 13 CrMo 44-Proben durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.2). Nach einer Vorwärmzeit von 5 Minuten wurden diese Proben 60 s bei 775°C in einer Al-Schmelze technischer Reinheit (vgl. Kap. 4.1.1) getaucht und anschließend in Wasser abgeschreckt. Man beobachtet keine Unterschiede in der Zusammensetzung der Legierungsschicht, die im Falle beider Ausgangsgefüge wie im Falle normalgeglühter Proben (vgl. Kap. 5.1.1.1) aus η -Phase besteht. Die Legierungsschichten unterscheiden sich wie Abb. 38 lehrt insofern, als sie unterschiedliche Dickenwerte aufweisen: Während die nach Kap. 4.4.1 bestimmten d_{max} -Werte übereinstimmen, erhält man bei der grobkorngeglühten 13 CrMo 44-Probe deutlich kleinere d_{mit} - und d_{f1} -Werte. Dies scheint nach Abb. 38 dadurch erklärt werden zu können, daß die lokale Bremswirkung kohlenstoffreicher Bereiche auf das Wachstum der η -Phase wirkungsvoller ist, wenn diese Bereiche wie im Falle des grobkorngeglühten Ausgangsgefüges zwar zahlenmäßig seltener aber größer sind.

Am Beispiel der Probe mit vor dem Schmelztauchen martensitischem Gefüge wird deutlich, daß das Feueraluminieren eine Wärmebehandlung für den Grundwerkstoff darstellt. Anstelle des martensitischen Ausgangsgefüges aus Abb. 12 weist die Probe nach dem Schmelztauchen ein sehr feinkörniges Gefüge mit Ferrit- und Perlitbereichen auf. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß dieses feinkörnige Gefüge bereits nach der fünfminütigen Vorwärmzeit vorlag und sich während der einminütigen Tauchzeit nur mehr geringfügig änderte.

Nach den Tauchversuchen wurde für beide Proben mit Hilfe des Schnittlinienverfahrens die mittlere Ferritkorngröße bestimmt. Diese ergab sich im Falle der Probe mit martensitischem Ausgangsgefüge zu $5\mu\text{m}$, während die grobkorngeglühte Probe einen Wert von $21\mu\text{m}$ lieferte. Ferner wurde für beide Proben nach Kap. 4.4.2 der Wert der mittleren η -Kristallitbreite bestimmt. Wie aus Abb. 39 hervorgeht unterscheiden sich diese Werte kaum. Man erhält im Falle der grobkorngeglühten Probe einen b -Wert von $9\mu\text{m}$, während die η -Schicht im Falle der Probe mit martensitischem Ausgangsgefüge einen b -Wert von $7\mu\text{m}$ aufweist.

Diese im Rahmen der Streuung vernachlässigbare Änderung der mittleren η -Kristallitbreite bei einer starken Änderung der mittleren Ferritkorngröße (Faktor 4) entkräftet die Argumentation von Kwon und Lee /50/, denenzufolge die Wachstumsform der Legierungsschicht auf bevorzugte Keimbildungsmöglichkeit von η -Kristalliten auf bestimmten kristallographischen Netzebenen des Eisengitters zurückzuführen ist. Bei den Proben mit martensitischem Ausgangsgefüge ist die Zahl der nach dem Vorwärmen an der Probenoberfläche vorhandenen Ferritkörner um mehr als den Faktor 10 größer, als bei der grobkorngeglühten Probe. Würden die Angaben von Kwon und Lee /50/ stimmen, müßte dies einen entsprechenden Effekt auf die jeweils gemessene mittlere η -Kristallitbreite haben.

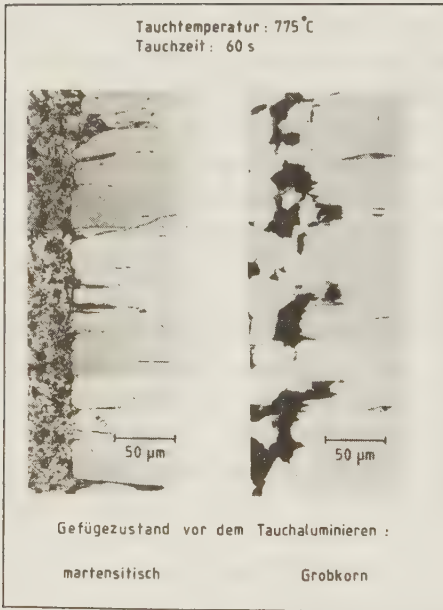


Abb. 38:

Legierungsschichten nach dem Tauchaluminieren von 13 CrMo 4 mit martensitischem und grobkorngeglühtem Ausgangsgefüge

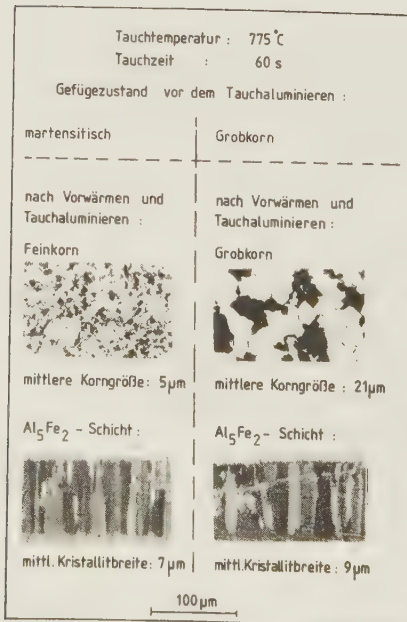


Abb. 39:

Mittlere Breite von η -Kristalliten bei unterschiedlichen Ferritkorngrößen des Stahlgefüges

5.1.6 Einfluß unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen auf den Aufbau der Legierungsschicht

Es wurde festgestellt, daß sich unter sonst gleichen Bedingungen (reines Al, $T = 781^{\circ}\text{C}$, $t = 64\text{ s}$) keine Änderungen hinsichtlich mittlerer η -Kristallitbreite (vgl. Kap. 4.4.2) und η -Schichtdicke (vgl. Kap. 4.4.1) ergaben, wenn man anstelle der in den übrigen Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten normalgeglühten 13 CrMo 44 - Proben mit polierter Oberfläche (vgl. Kap. 4.1.2) Proben verwendete, deren Oberflächen vor dem Schmelztauchen auf Schleifpapieren der Körnungen 80, 600 oder 1200 geschliffen wurden. Es ist denkbar, daß diese Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit während des fünfminütigen Vorwärmens unter dem Flußmittelüberzug (vgl. Kap. 4.1.2) verschwinden. Dem wurde in der vorliegenden Arbeit nicht nachgegangen.

5.2 Abbau von Wachstumsspannungen in Legierungsschichten nach langen Tauchzeiten bei hoher Temperatur

Aus keinem der Querschliffe der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Tauchversuche ließ sich erkennen, daß Teile der beim Schmelztauchen von 13 CrMo 44-Proben gewachsenen Legierungsschicht nach langen Tauchzeiten bei hoher Temperatur - solche Bedingungen herrschten für die Probe aus Abb. 20 - abgeplatzt wären. Unter solchen Tauchbedingungen findet man jedoch in Legierungsschichten, die beim Schmelztauchen von 13 CrMo 44-Proben in reinen und in eisengesättigten Aluminiumschmelzen entstanden sind Löcher (schwarze Stellen in der Legierungsschicht der Abb. 20). Es wird vorgeschlagen, daß die Entstehung dieser Löcher auf Spannungsabbauprozesse im Sinne von Kap. 2.2.3 zurückzuführen ist.

Hierfür spricht folgender Befund: Eine Probe wurde 900 s bei 775°C in einer reinen Aluminiumschmelze getaucht. Anschließend wurde sie nicht - wie die Tauchproben aus Abb. 20 und Abb. 21 - in Wasser abgeschreckt, sondern nach dem Ausziehen im Ofen wenig über der Schmelze sehr langsam abgekühlt. Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit von 775°C auf 300°C betrug $2,1^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$. Danach waren, wie in Abb. 40 zu sehen ist, in der Umgebung solcher Löcher Bereiche mit rekristallisiertem, feinkörnigem

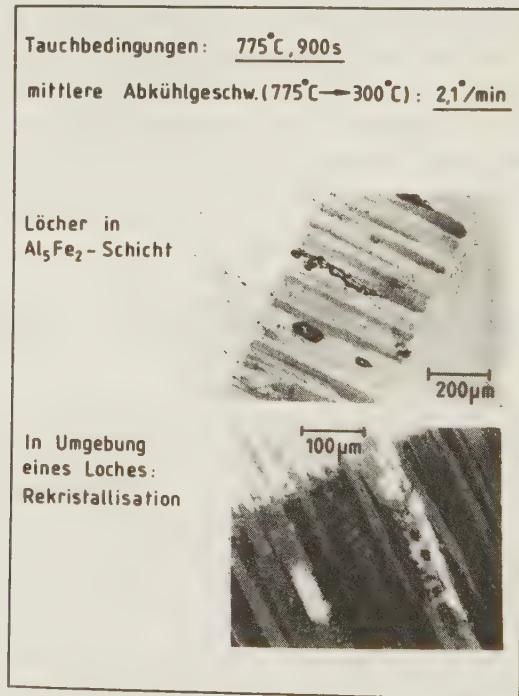


Abb. 40: Hinweis auf Wachstumsspannungen

Gefüge zu finden. Diese Bereiche entstanden nicht beim Schmelztauchen, sonst wären sie bereits in Legierungsschichten von nach dem Schmelztauchen in Wasser abgeschreckten Proben - etwa in der Legierungsschicht der Probe aus Abb. 21 - zu finden, was nicht der Fall war. Eine Rekristallisation bedarf aber einer Verformung, die ihrerseits eine Spannung als Triebkraft braucht. Dies spricht für das Vorhandensein von Wachstumszugspannungen in Legierungsschichten nach dem Schmelztauchen bei hohen Temperaturen und langen Tauchzeiten. Diese bauen sich ab, indem in der Legierungsschicht Löcher entstehen. Abplatzen von Teilen der Legierungsschicht konnte unter solchen Tauchbedingungen nicht beobachtet werden.

5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen beim Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw.eisengesättigten Aluminiumschmelzen

5.3.1 Eisenanreicherung in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen

In Kapitel 5.1.1.2 wurde aufgezeigt, daß im Falle der Eisenanreicherung beim Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen die Voraussetzungen zur Ableitung des Zeitgesetzes 2.6 in Kap. 2.2.1 nicht erfüllt sind. Kann man die in Kap. 5.1.1.2 angesprochenen Abschnürvorgänge mit in die Geschwindigkeitskonstante k_1 fassen, ist ein Zeitgesetz solcher Form trotzdem geeignet diese Eisenanreicherung zu beschreiben. Es gilt dann für die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung in der Schmelze:

$$\frac{dc_{Fe}}{dt} = \frac{k_1 \cdot S}{V} \cdot (c_s - c_{Fe}(t)) \quad (5.4)$$

mit:

$\frac{dc_{Fe}}{dt}$: zeitliche Konzentrationsänderung von Eisen
in der Schmelze

k_1 : Geschwindigkeitskonstante der Eisenanreicherung
in der Schmelze

S : Oberfläche der Tauchprobe

c_s : Sättigungskonzentration von Eisen in der
Aluminiumschmelze

V : Volumen der Schmelze

$c_{Fe}(t)$: Konzentration von Eisen in der Aluminiumschmelze
zur Zeit t

Durch Integration von Gleichung 5.4, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei Tauchbeginn kein Eisen in der Schmelze ist, erhält man:

$$\ln \frac{c_s}{c_s - c_{Fe}(t)} = k_1 \cdot \frac{S \cdot t}{V} \quad (5.5)$$

k_1 kann aus der Steigung der Geraden, die man aus einer Auftragung von Wertepaaren aus mehreren Versuchen bei einer Temperatur nach Gleichung 5.5 erhält, bestimmt werden. In Abb. 41 ist für 3 Versuchstemperaturen eine solche Auftragung von Werten aus je 3 Tauchversuchen dargestellt /68, 69/. Der jeweilige c_s -Wert wurde dem Zustandsdiagramm in Abb. 5 entnommen. Die Bestimmung des $c_{Fe}(t)$ -Meßwerts (c in Abb. 41) findet sich in Kap. 4.4.2 beschrieben. Der $c_{Fe}(t)$ -Wert wurde als Mittelwert aus mehreren Werten für die Eisenkonzentration an unterschiedlichen Stellen eines Aluminiumzylinders bestimmt. Aus der mittleren Abweichung von diesem Mittelwert wurde der Fehlerbalken für den jeweiligen $\ln(c_s/(c_s - c))$ -Wert errechnet. Die

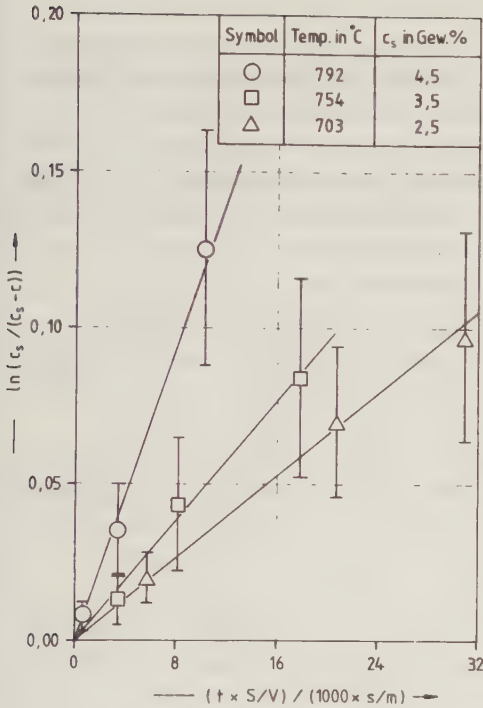


Abb. 41:

Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten k_1 aus einer Auftragung nach Gleichung 5.5

Oberfläche S der Tauchprobe wurde aus den Abmessungen der Probe bei Raumtemperatur unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung bestimmt. Der lineare Ausdehnungskoeffizient wurde einem Tabellenwerk /67/ entnommen. Das Volumen V der Schmelze wurde aus dem Gewicht des Aluminiums bei Raumtemperatur und der Dichte des Aluminiums bei Versuchstemperatur errechnet, die einem Tabellenwerk /67/ entnommen wurde.

In Abb. 42 sind die aus der Auftragung von Abb. 41 bestimmten k_1 -Werte über der Temperatur aufgetragen. Als obere bzw. untere Grenze des Fehlerbalkens eines k_1 -Wertes wird die Steigung der steilsten bzw. flachsten Geraden in Abb. 41 angegeben, die noch alle Fehlerbalken der zu einer Versuchstemperatur gehörenden $\ln(c_s/(c_s-c))$ -Werte schneidet. Die drei gemessenen k_1 -Werte in Abb. 42 sind durch eine Kurve verbunden. Aus dieser Kurve wurde der k_1 -Wert bei einer Temperatur von 781°C zu $8,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ entnommen.

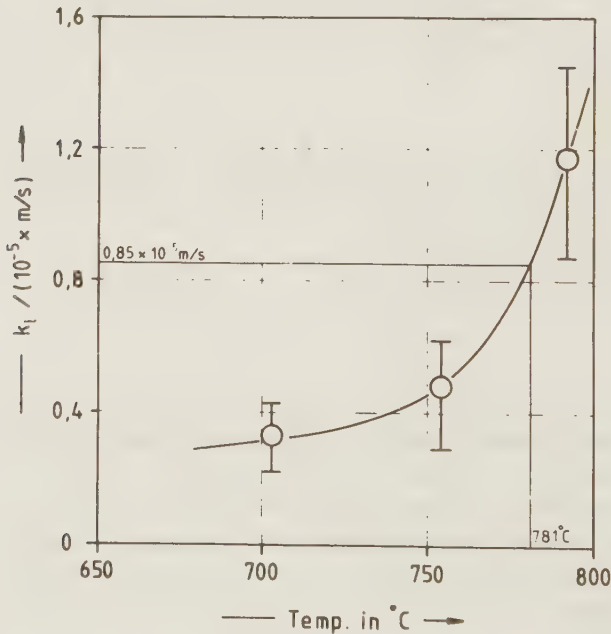


Abb. 42: k_1 -Werte aus Steigungen der Geraden in Abb. 41 als Funktion der Temperatur

Die gemessenen k_1 -Werte stimmen gut mit Ergebnissen einer unveröffentlichten Untersuchung überein, von der Jones und Denner /15/ berichteten. Darin wurden k_1 -Werte zwischen $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ und $1,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ gefunden. Der von Eremenko /56/ und Mitarbeitern angegebene k_1 -Wert liegt bei $2,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Leider fehlen in beiden Quellen die Temperaturangaben.

5.3.2 Wachstum von Legierungsschichten beim Schmelztauchen von normalgeglühten 13 CrMo 44-Proben in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen bei hoher Temperatur

Ober die Ergebnisse von Denner und Jones /61/ sowie von Heumann und Dittrich /46/ zum Wachstum der Legierungsschicht beim Schmelztauchen von Eisen in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen bei hohen Temperaturen wird in Kap. 2.3.2.2 berichtet. Denner und Jones /61/ erklärten die negativen Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz für das Legierungsschichtwachstum nach langen Tauchzeiten in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen bei hoher Temperatur mit dem Abplatzen von Teilen der Legierungsschicht aufgrund von Wachstums-
spannungen. Die Ergebnisse von Heumann und Dittrich /46/ sind mit dieser Erklärung nicht verträglich. Es wurden keine solchen negativen Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz für das Legierungsschichtwachstum nach langen Tauchzeiten in eisengesättigten Aluminiumschmelzen bei hoher Temperatur beobachtet, obwohl die Legierungsschichtdicke größere Werte erreicht hatte als bei Denner und Jones /61/. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die unterschiedlichen Befunde auf den Eisengehalt der Aluminiumschmelze zurückzuführen sind. Hierzu wurden folgende Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 43 dargestellt sind: Für den Fall des Schmelztauchens von normalgeglühten 13 CrMo 44-Proben in reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen bei 781°C bzw. 786°C wurden d_{mit} -Werte (vgl. Kap. 4.4.1) aus mehreren Tauchversuchen gegen die Wurzel aus der Reaktionszeit in Sekunden aufgetragen. Bei der

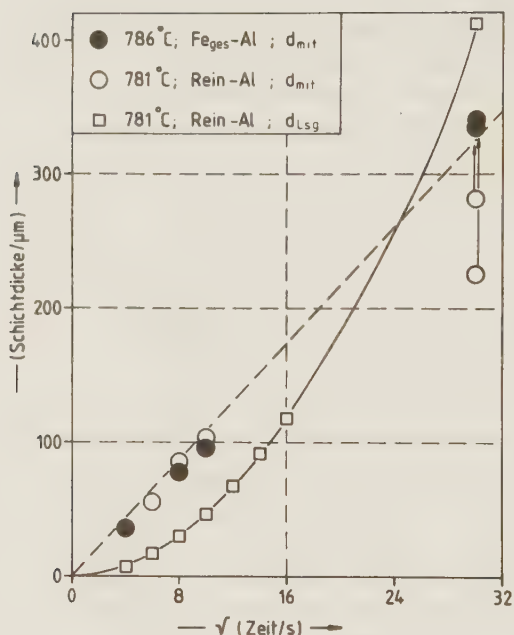


Abb. 43:

d_{mit} -Werte aus Versuchen in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen als Funktion der Reaktionszeit;
 d_{Lsg} -Werte nach Gleichung 2.9 als Funktion der Reaktionszeit

längsten Reaktionszeit von 900 s wurden je zwei Tauchversuche durchgeführt. Aus Abb. 43 ist klar zu erkennen, daß nur im Falle des Schmelztauchens in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen nach langen Tauchzeiten negative Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz für kurze Zeiten beobachtet werden. Diese Abweichungen konnten bei 781°C erst nach Tauchzeiten von 900 s beobachtet werden. Der Querschliff in Abb. 20 stammt von einem der Tauchversuche, der einen d_{mit} -Wert liefert, welcher in Abb. 43 von dem parabolischen Zeitgesetz für kurze Zeiten abweicht. Man kann in Abb. 20 keine Hinweise dafür finden, daß Teile der Legierungsschicht abgeplatzt wären. Dies und der Befund, daß in eisengesättigten Aluminiumschmelzen keine solchen negativen Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz für kurze Zeiten beobachtet werden zeigen, daß die Erklärung von Denner und Jones

/61/ für diese Abweichungen nicht zutrifft. Vielmehr macht sich in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen nach langen Versuchszeiten die Eisenanreicherung auf Kosten der Legierungsschichtdicke bemerkbar. Dies wird klar, wenn man mit Hilfe des aus Abb. 42 für eine Temperatur von 781°C bestimmten k_1 -Wertes d_{Lsg} -Werte nach Gleichung 2.9 für unterschiedliche Tauchzeiten errechnet und in Abb. 43 einträgt. Der d_{Lsg} -Wert ist der Wert um den die Legierungsschicht im Falle des Schmelztauchens von 13 CrMo 44-Proben in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen dicker wäre, wenn alles in Lösung gegangene Eisen auch festkörperseitig η -Phase gebildet hätte. Man erkennt aus Abb. 43, daß dieser Wert für kurze Tauchzeiten viel kleiner ist, als die dort gefundenen d_{mit} -Werte. In diesem Bereich aus Abb. 43 machen sich die Eisenanreicherungsvorgänge festkörperseitig noch nicht bemerkbar, was die Dicke der Legierungsschicht betrifft. Mit wachsender Versuchszeit steigt der d_{Lsg} -Wert stärker an als die d_{mit} -Werte. Dies deutet darauf hin, daß sich in diesem Bereich die Eisenanreicherungsvorgänge festkörperseitig stärker bemerkbar macht. Nach Tauchzeiten von 900 s ist der d_{Lsg} -Wert sogar größer als die d_{mit} -Werte aus den Tauchversuchen in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen. Es trifft also nicht im ganzen Zeitbereich zu, daß man den Dickenwert eines Versuchs in einer eisengesättigten Aluminiumschmelze erhält, wenn man den bei gleicher Tauchtemperatur und Tauchzeit für anfänglich reine Aluminiumschmelzen ermittelten d_{Lsg} -Wert mit dem dort erhaltenen Dickenwert addiert. Die Vorstellungen von Eremenko und Mitarbeitern /56/, daß sich die Reaktionen beim Schmelztauchen von Eisen in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen nur insofern unterscheiden, als im Falle der Verwendung einer reinen Aluminiumschmelze ein Teil der festkörperseitig gewachsenen Legierungsschicht wieder in Lösung geht, treffen nicht zu. Dies geht eindeutig aus Abb. 43 und den in Kap. 5.1.2 berichteten Ergebnissen hervor. Es finden beim Schmelztauchen von niedriglegiertem Stahl in reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen unterschiedliche Bruttoreaktionen statt. Anstelle des unzutreffenden Modells von Eremenko und Mitarbeitern/56/, wonach die beim Schmelztauchen von Eisen in reinen Aluminium-

schmelzen festkörperseitig wachsende Legierungsschicht gleichzeitig wieder aufgelöst wird, muß folgende Betrachtungsweise treten: Beim Schmelztauchen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen gelangt im Verlauf eines Interdiffusionsprozesses (mit schmelzseitig überlagerten konvektiven Anteilen) sowohl Aluminium aus der Schmelze in den Festkörper als auch Eisen aus dem Festkörper in die Schmelze. Die Eisenanreicherung in der Schmelze erfolgt einmal durch die in Kap. 5.1.1.2 aufgezeigten Abschnürvorgänge. Zum anderen diffundiert Eisen aus der Legierungsschicht in die Schmelze, wodurch die in Kap. 5.1.1.2 beschriebene instabile Grenzfläche entsteht. Soweit ist der Sachverhalt klar. Im Folgenden wird ein Vorschlag gemacht wie der Interdiffusionsprozeß beim Schmelztauchen von Stahl in anfänglich reine Aluminiumschmelzen atomistisch ablaufen könnte: Obwohl in der Literatur keine Messungen der Komponentendiffusionskoeffizienten von Eisen und Aluminium in der Legierungsschicht unter den beim Tauchaluminieren herrschenden Bedingungen gefunden werden konnten, sprechen doch sterische Gründe (vgl. Kap. 2.3.2.2) dafür, daß das Schichtwachstum hauptsächlich durch die Diffusion von Aluminiumatomen in Richtung der c-Achse der η -Kristallite vonstatten geht. Die Diffusion der Eisenatome findet wahrscheinlich nur im Bereich der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Aluminiumschmelze statt. Dabei dürften die vom Eisen im Festkörper zurückgelegten Diffusionswege von der Größenordnung der beim Schmelztauchen entstehenden Zerklüftungen sein. Verlassen Eisenatome die Legierungsschicht müssen Aluminiumatome aus diesem Bereich der Legierungsschicht in Richtung auf die Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Stahl abdiffundieren, damit das lokale thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenze erhalten bleibt. Zusätzlich treten Aluminiumatome aus der Schmelze durch die Phasengrenze zwischen Schmelze und Legierungsschicht und diffundieren auch in Richtung auf die Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Stahl. Es könnte nun sein, daß die Eisendiffusion in Richtung Schmelze in dem Sinne mit der Aluminiumdiffusion in Gegenrichtung gekoppelt ist, als erst wieder neue Eisenatome in die Schmelze können, wenn die Aluminiumatome in Gegenrichtung wegdiffundiert sind. So

könnte man den Befund erklären, daß beim Schmelztauchen von kohlenstoffreichen Stählen, bei denen aufgrund der Bremswirkung des Kohlenstoffs die Legierungsschicht langsamer wächst (vgl. Kap. 2.3.1.2) auch die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen geringer ist (vgl. Kap. 2.3.2.1).

5.3.3 Kinetik des Legierungsschichtwachstums beim Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen im Temperaturbereich von 680°C bis 790°C für Tauchzeiten von 4 s bis 256 s

5.3.3.1 Bestimmung des Exponenten n aus dem Zeitgesetz von Gleichung 2.10

In der vorliegenden Arbeit wurden in den jeweiligen Schmelzen bei den jeweiligen Versuchstemperaturen Versuchsreihen mit zwischen 2 und 5 Tauchversuchen mit unterschiedlichen Reaktionszeiten durchgeführt. Jeder Tauchversuch lieferte zur zugehörigen Versuchszeit je einen $d_{\max}$ -, d_{mit} - und d_{fl} -Wert (vgl. Kap. 4.4.1). Zur Bestimmung des Exponenten n aus dem Zeitgesetz von Gleichung 2.10 für die Dickenwerte $d_{\max}$, d_{mit} und d_{fl} wurde die jeweilige Anzahl von Wertepaaren (d_i, t_i) in Wertepaare ($\ln d_i, \ln t_i$) umgerechnet. Logarithmiert man die Gleichung 2.10, erhält man:

$$\ln d = \ln C_1 + n \cdot \ln t \quad (5.6)$$

Die Steigung n dieser Geraden wurde für jede Versuchsreihe für die jeweilige Anzahl von Wertepaaren ($\ln d_{\max,i}, \ln t_i$), ($\ln d_{\text{mit},i}, \ln t_i$) und ($\ln d_{\text{fl},i}, \ln t_i$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vgl. Kap. 4.5) bestimmt. Für jeden n-Wert wurde der zugehörige Korrelationskoeffizient errechnet. In Tabelle 5.2 sind die jeweiligen n-Werte mit zugehörigen

Korrelationskoeffizienten (Korr.) aufgelistet. Neben der Art der jeweiligen Schmelze und der Tauchtemperatur findet man dort ferner die Anzahl der bei der jeweiligen Tauchtemperatur durchgeführten Tauchversuche.

Schmelze	Temperatur in C	Anzahl der Tauchver- suche	n ; Korr. mit: d = d _{max}	n ; Korr. mit: d = d _{mit}	n ; Korr. mit: d = d _{f1}
Rein-Al	683,5	3	0,27 ; 0,95	0,40 ; 0,95	0,38 ; 0,94
Rein-Al	684,5	3	0,50 ; 0,98	0,55 ; 0,99	0,47 ; 1,00
Rein-Al	685,5	2	0,21 ; -	0,42 ; -	0,41 ; -
Rein-Al	716	4	0,46 ; 1,00	0,50 ; 0,99	0,51 ; 0,99
Rein-Al	750	3	0,53 ; 1,00	0,59 ; 1,00	0,57 ; 1,00
Rein-Al	752	4	0,45 ; 0,96	0,46 ; 0,98	0,46 ; 0,97
Rein-Al	778	3	0,53 ; 0,97	0,49 ; 0,99	0,49 ; 1,00
Rein-Al	781	3	0,55 ; 1,00	0,61 ; 1,00	0,65 ; 1,00
Rein-Al	789,5	4	0,48 ; 0,99	0,55 ; 0,99	0,57 ; 1,00
eisenges. Al	688	5	0,51 ; 1,00	0,51 ; 1,00	0,52 ; 1,00
eisenges. Al	718	5	0,50 ; 1,00	0,51 ; 1,00	0,51 ; 1,00
eisenges. Al	752	4	0,48 ; 1,00	0,51 ; 1,00	0,51 ; 1,00
eisenges. Al	786	4	0,49 ; 0,98	0,52 ; 1,00	0,51 ; 0,99

Tabelle 5.2: Schmelze, Tauchtemperatur, Anzahl der Tauchversuche sowie n-Werte aus Gleichung 2.10 mit zugehörigen Korr.-Werten für d_{max}, d_{mit} und d_{f1}

Es zeigt sich, daß unter den in der Überschrift von Kap. 5.3.3 genannten Bedingungen von Tauchtemperatur und Tauchzeit unabhängig von der Art der Schmelze bei allen Versuchsreihen aus Tabelle 5.2 für $d_{\max}$, d_{mit} und d_{fl} n-Werte erhalten werden, die bei 0,5 liegen. Dabei liegt der Wert für den Korrelationskoeffizienten (Korr.) immer nahe bei 1. Nur die n-Werte aus den 3 bzw. 2 Tauchversuchen bei 683,5°C bzw. 685,5°C in reinen Aluminiumschmelzen liegen zum Teil weiter als 0,1 von 0,5 entfernt. Gleichzeitig ist in diesen beiden Fällen die Korrelation schlechter. Dies und der Befund, daß man bei 684,5°C in einer reinen Aluminiumschmelze n-Werte findet, die bei guter Korrelation nahe bei 0,5 liegen sprechen dagegen, daß n-Werte bei niedrigeren Temperaturen in reinen Aluminiumschmelzen systematisch von 0,5 abweichen. Es fällt auf, daß im Falle der Verwendung eisengesättigter Aluminiumschmelzen n- bzw. Korr.-Werte gefunden werden, die deutlich näher bei 0,5 bzw. 1 liegen, als die entsprechenden Werte, die man in reinen Aluminiumschmelzen findet. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, daß die Bruttoreaktion beim Schmelztauchen in eisengesättigten Aluminiumschmelzen in dem Sinne einfacher ist, als das an der Bruttoreaktion teilnehmende Eisen nahezu ausschließlich zur Legierungsschichtbildung verbraucht wird (vgl. Kap. 5.1.2), während im Falle des Schmelztauchens in anfänglich reine Aluminiumschmelzen Eisen sowohl zur Bildung der Legierungsschicht gebraucht wird, als auch in erheblichen Mengen in die Schmelze gelangt.

Im Einklang mit den Ergebnissen von Heumann und Dittrich /46/ sowie von Denner und Jones /61/ findet man für nicht zu lange Tauchzeiten beim Schmelztauchen in reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen im gesamten Temperaturbereich parabolische Zeitgesetze. Die Befunde von Kapoor und Mitarbeitern /62/, wonach n-Werte sich erst bei höheren Temperaturen einem Wert von 0,5 nähern können nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Angaben von Heumann und Dittrich /46/ wächst nicht nur der Wert maximaler Schichtdicken $d_{\max}$ parabolisch mit der Reaktionszeit. Vielmehr wird auch für die Schichtdickenmittelwerte d_{mit} und

d_{fl} parabolisches Wachstum gefunden.

5.3.3.2 Beziehungen zwischen den Legierungsschichtdicken d_{max} , d_{mit} und d_{fl}

Im vorhergehenden Kapitel wurde aufgezeigt, daß sowohl der Dickenwert d_{max} als auch die Dickenwerte d_{mit} und d_{fl} parabolisch mit der Zeit wachsen. Dieses Ergebnis kann nur erhalten werden, wenn solche Dickenwerte aus Versuchen bei einer Temperatur in einer Schmelze durch zeitunabhängige Faktoren miteinander verknüpft sind. Dies konnte für alle Versuchsreihen aus Tabelle 5.2 bestätigt werden. Vier Beispiele sind in Abb. 44 dargestellt.

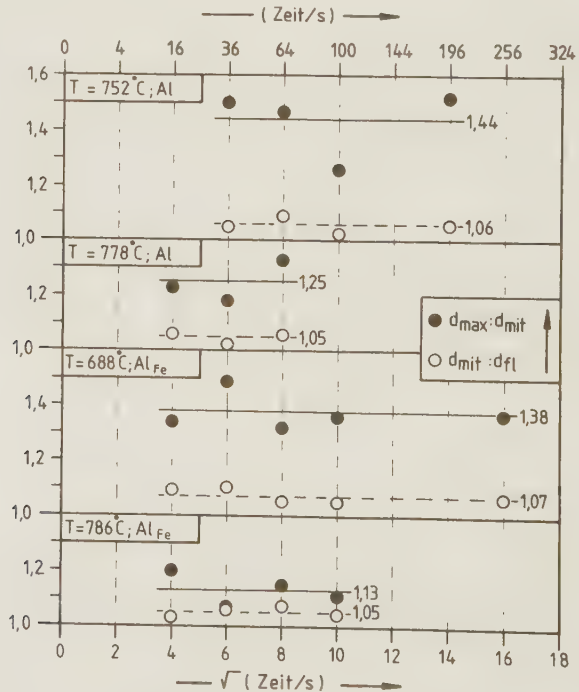


Abb. 44: Verhältnisse der Dickenwerte d_{fl} , d_{mit} und d_{max} aus Tauchversuchen in anfanglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen als Funktion der Wurzel aus der Reaktionszeit

Dort sind die Verhältnisse $d_{\max}:d_{\text{mit}}$ und $d_{\text{mit}}:d_{\text{fl}}$ für die Tauchversuche bei den Temperaturen 752°C und 778°C in reinen Aluminiumschmelzen und für die Tauchversuche bei den Temperaturen 688°C und 786°C in eisengesättigten Aluminiumschmelzen als Funktion der Wurzel aus der Tauchzeit dargestellt. Es wird keine systematische Abhängigkeit dieser Verhältnisse von der Reaktionszeit beobachtet. Die Verhältnisse streuen um einen Mittelwert. Dieser Mittelwert wurde berechnet und für die $d_{\max}:d_{\text{mit}}$ -Werte bzw. $d_{\text{mit}}:d_{\text{fl}}$ -Werte als durchgezogene bzw. gestrichelte Linie in Abb. 44 eingezeichnet. Für alle Versuchsreihen aus Tabelle 5.2 wurden diese Mittelwerte errechnet. Sie werden im Folgenden als $\overline{d_{\max}:d_{\text{mit}}}$ und $\overline{d_{\text{mit}}:d_{\text{fl}}}$ bezeichnet. In Abb. 45 sind diese Mittelwerte als Funktion der Temperatur aufgetragen. Man findet, daß $\overline{d_{\text{mit}}:d_{\text{fl}}}$ nicht von der Temperatur abhängt. Im gesamten Temperaturbereich gilt die Beziehung:

$$\overline{d_{\text{mit}}} = (1,08 \pm 0,03) \cdot \overline{d_{\text{fl}}} \quad (5.7)$$

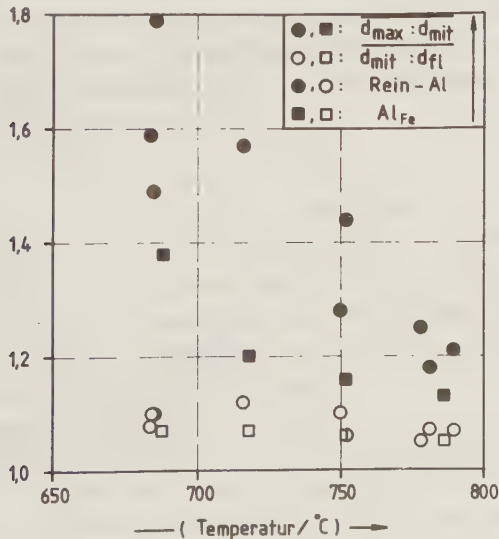


Abb. 45: $\overline{d_{\max}:d_{\text{mit}}}$ und $\overline{d_{\text{mit}}:d_{\text{fl}}}$ aus allen Versuchsreihen in anfänglich reinen (Rein-Al) bzw. eisengesättigten (Al_{Fe}) Aluminiumschmelzen als Funktion der Reaktionstemperatur

Folglich genügt es, im Weiteren nur einen der beiden Dickenwerte d_{mit} und d_{f1} zu betrachten. Hierzu wird d_{mit} gewählt.

Der Mittelwert $\overline{d_{max} \cdot d_{mit}}$ weist trotz breiter Streuung bei niedrigeren Temperaturen deutlich höhere Werte auf, als bei höheren Temperaturen. Dieser quantitative Befund steht im Einklang mit der qualitativen Beobachtung von Meyer und Bühler /48/, daß bei höheren Versuchstemperaturen die Legierungsschichten gleichmäßiger ausgebildet sind.

5.3.3.3 Betrachtungen zur Stabilität der Grenzfläche zwischen Legierungsschicht und Stahl

Schon der Befund aus Kap. 5.3.3.2, daß in den Versuchsreihen aus Tabelle 5.2 das Verhältnis der Dickenwerte d_{max} und d_{mit} nicht von der Reaktionszeit abhängt spricht nicht dafür, daß die Unregelmäßigkeit der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und Stahl dadurch zustande kommt, daß diese Grenzfläche eine instabile Phasengrenzfläche im Sinne von Kap. 2.2.2 ist. Im Folgenden wird die Differenz zwischen dem maximalen Dickenwert d_{max} und dem mittleren Dickenwert d_{mit} als h bezeichnet:

$$h = d_{max} - d_{mit} \quad (5.8)$$

In Abb. 46 sind h -Werte aus den Versuchsreihen bei 718°C und 752°C in eisengesättigten Aluminiumschmelzen und den Versuchsreihen bei 716°C und 781°C in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Man erkennt, daß die zeitliche Zunahme von h mit steigender Reaktionszeit abnimmt. Dies ist in Abb. 47 für den Fall der Versuchsreihe bei 716°C in eisengesättigtem Aluminium gesondert aufgezeigt. Aus den Steigungen der Tangenten an die Kurve $h = f(\text{Zeit})$ erhält man $\dot{h}$, die zeitliche Änderung von h . Aus der Auftragung von $\dot{h}$ gegen die Zeit in Abb. 47 ist zu ersehen:

$$\frac{dh}{dt} < 0 \quad (5.9)$$

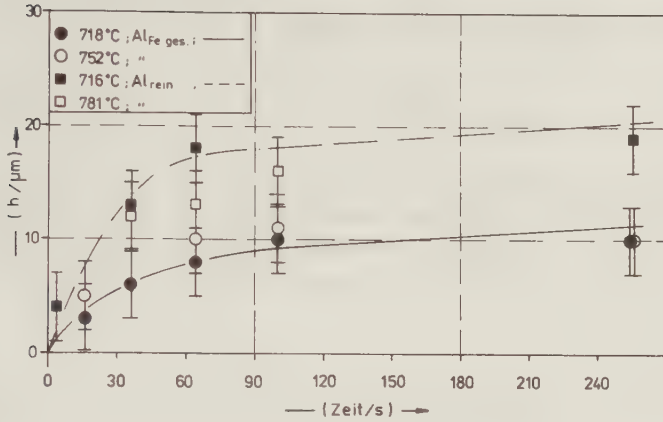


Abb. 46: h aus Gleichung 5.8 als Funktion der Reaktionszeit für 4 Versuchsreihen

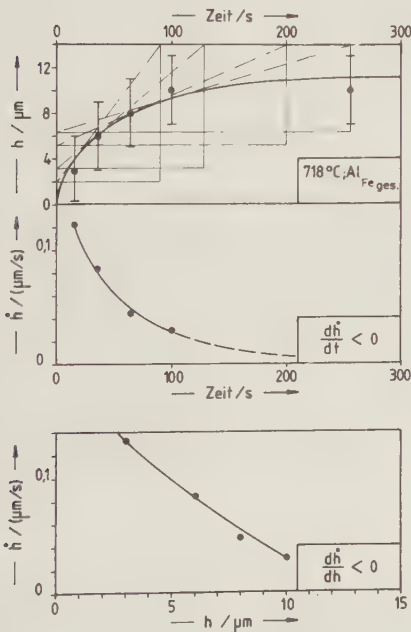


Abb. 47:

$h = f(t)$, $\dot{h} = f(t)$ und $\dot{h} = f(h)$ für die Versuchsreihe bei 718°C in einer eisengesättigten Aluminiumschmelze

Aus der Auftragung von $\dot{h}$ gegen h in Abb. 47 ist zu ersehen:

$$d\dot{h}/dh < 0 \quad (5.10)$$

Aus den Befunden in Kap. 5.3.3.2 und aus den Ungleichungen 5.9 und 5.10 folgt, daß die Grenzfläche zwischen Legierungsschicht und Stahl keine instabile Grenzfläche im Sinne von Kap. 2.2.2 ist. Die dahingehende Vermutung von Rahmel und Schwenk /14/ ist unzutreffend.

5.3.3.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_s des Legierungswachstums

Zunächst wurden die Wertepaare $(d_{\max,i}, t_i)$ und $(d_{\text{mit},i}, t_i)$ aller Versuchsreihen aus Tabelle 5.2 in Wertepaare $(d_{\max,i}, \sqrt{t_i})$ und $(d_{\text{mit},i}, \sqrt{t_i})$ umgerechnet. Anschließend wurden für jede Versuchsreihe die jeweiligen Wertepaare durch eine Gerade mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vgl. Kap. 4.5) angenähert:

$$d = C_2 \cdot \sqrt{t} + a \quad (5.11)$$

Der aus der Annäherung erhaltene Achsenabschnitt a und der die Güte der Annäherung beschreibende Standardschätzfehler SSF sind in Tabelle 5.3 für alle Versuchsreihen für $d=d_{\max}$ und $d=d_{\text{mit}}$ angegeben. Man sieht aus Tabelle 5.3, daß der aus der Näherung erhaltene Achsenabschnitt a immer kleiner ist als der zugehörige Standardschätzfehler. Es werden sowohl positive als auch negative Werte für den Achsenabschnitt erhalten. Ausschließlich negative Werte hätten auf eine Keimbildungsinkubationszeit hingewiesen.

Schmelze	Temperatur in C	Anzahl der Tauchver- suche	a(μm); SSF (μm) für: d = d _{max}	a (μm); SSF (μm) für: d = d _{mit}
Rein-Al	683,5	3	1,4 ; 1,7	0,2 ; 1,0
Rein-Al	684,5	3	0,3 ; 1,3	- 0,1 ; 0,5
Rein-Al	685,5	2	3,5 ; 4,1	0,6 ; 0,6
Rein-Al	716	4	2,0 ; 2,7	- 1,1 ; 1,8
Rein-Al	750	3	- 1,1 ; 1,5	- 3,7 ; 3,5
Rein-Al	752	4	0,0 ; 3,9	0,5 ; 1,7
Rein-Al	778	3	- 2,3 ; 7,1	- 0,2 ; 2,4
Rein-Al	781	3	- 0,9 ; 1,6	- 1,6 ; 2,8
Rein-Al	789,5	4	- 0,2 ; 2,7	- 2,6 ; 3,2
eisenges.Al	688	5	- 0,6 ; 1,3	- 0,6 ; 0,6
eisenges.Al	718	5	0,5 ; 0,9	0,7 ; 0,7
eisenges.Al	752	4	1,3 ; 1,5	- 1,0 ; 1,9
eisenges.Al	786	4	- 0,4 ; 3,7	- 1,1 ; 1,9

Tab. 5.3: a-Werte aus Gleichung 5.11 und zugehörige Standard-
schätzfehler für alle Versuchsreihen

Schmelze	Temperatur in C	Anzahl der Tauchver- suche	k _s in μm/s für: d = d _{max}	k _s in μm/s für: d = d _{mit}
Rein-Al	683,5	3	2,15	1,40
Rein-Al	684,5	3	3,70	2,50
Rein-Al	685,5	2	2,30	1,39
Rein-Al	716	4	5,28	3,56
Rein-Al	750	3	7,64	6,13
Rein-Al	752	4	6,01	4,18
Rein-Al	778	3	15,85	12,60
Rein-Al	781	3	11,85	10,12
Rein-Al	789,5	4	14,39	12,28
eisenges.Al	688	5	3,91	2,85
eisenges.Al	718	5	5,34	4,49
eisenges.Al	752	4	7,91	6,84
eisenges.Al	786	4	10,62	9,44

Tabelle 5.4: k_s-Werte nach Gleichung 5.12 für d = d_{mit} und
d = d_{max} aus den durchgeführten Meßreihen in
anfänglich reinen und eisengesättigten Aluminiumschmelzen

Diese Befunde und die Tatsache, daß die Dicke der Legierungsschicht zu Versuchsbeginn verschwindet rechtfertigt die Beschreibung des Schichtdickenwachstums durch ein Zeitgesetz der Form von Gleichung 2.1. In einer graphischen Darstellung in der auf der Abszisse eines Koordinatenkreuzes die Wurzel aus der Reaktionszeit und auf der Ordinate der jeweilige Schichtdickenwert aufgetragen ist, erhält man Geraden, die den Koordinatenursprung schneiden. Die Geschwindigkeitskonstante k_s aus einer Versuchsreihe erhält man aus der Steigung der zugehörigen Geraden. Aus z Wertpaaren ($d_i, \sqrt{t_i}$) erhält man k_s nach folgender Gleichung:

$$k_s = \left(\sum_{i=1}^z d_i \right) : \left(\sum_{i=1}^z \sqrt{t_i} \right) \quad (5.12)$$

Die nach Gleichung 5.12 für $d=d_{\max}$ und $d=d_{\text{mit}}$ ermittelten k_s -Werte aus allen Versuchsreihen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

In Abb. 48 bzw. Abb. 49 ist die Abhängigkeit des Dickenwertes $d_{\max}$ bzw. d_{mit} von der Wurzel aus der Reaktionszeit für die Versuche in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen dargestellt. In Abb. 50 bzw. Abb. 51 ist die Abhängigkeit des Dickenwertes $d_{\max}$ bzw. d_{mit} von der Wurzel aus der Reaktionszeit für die Versuche in eisengesättigten Aluminiumschmelzen dargestellt. Tauchversuche aus einer Versuchsreihe besitzen gleiche Symbole. Zu den Symbolen aus einer Versuchsreihe findet man in den Abb. 48-51 die zugehörige Versuchstemperatur, den zugehörigen n -Wert aus Gleichung 2.10 (vgl. Kap. 5.3.3.1) und die zugehörige Geschwindigkeitskonstante k_s nach Gleichung 5.12 (vgl. Kap. 5.3.3.4) angegeben.

Die $d_{\max}$ -Werte in Abb. 48 und Abb. 50 weisen einen Fehlerbalken auf, der einer Ungenauigkeit von $\pm 3\mu\text{m}$ entspricht. Im zerklüfteten Bereich der Phasengrenze zwischen Legierungsschicht und äußerem Aluminiumüberzug war eine Linie gezogen worden, bis zu der die d_i -Werte bestimmt wurden (vgl. Kap. 4.4.1). Die Ungenauigkeit von $\pm 3\mu\text{m}$ trägt dem Umstand Rechnung, daß bei der

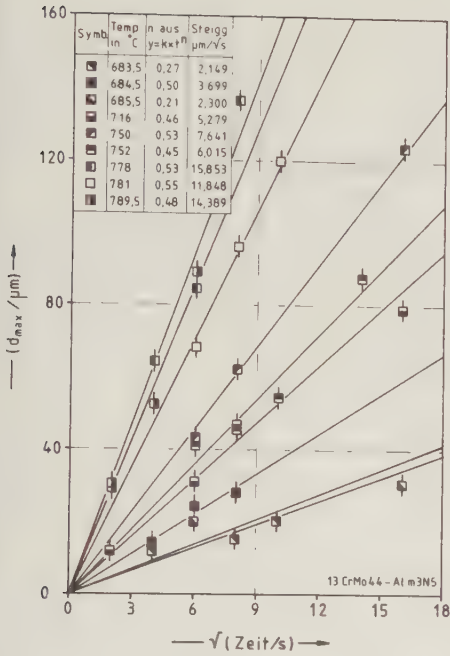


Abb. 48:

$d_{\max} = f(\sqrt{t})$ für Tauchversuche in anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen

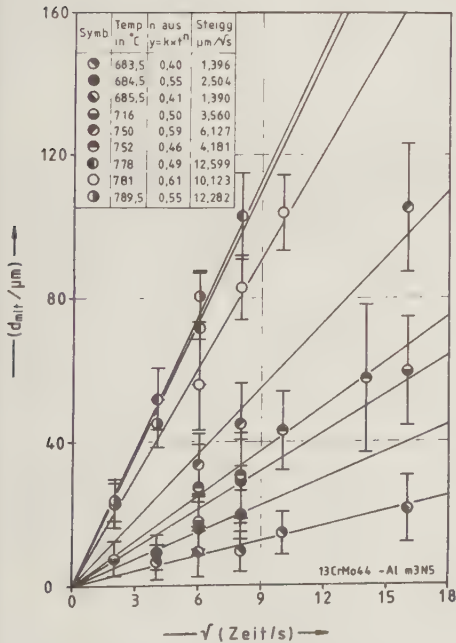


Abb. 49:

$d_{\text{mit}} = f(\sqrt{t})$ für Tauchversuche in anfänglich eisenfreien Aluminiumschmelzen

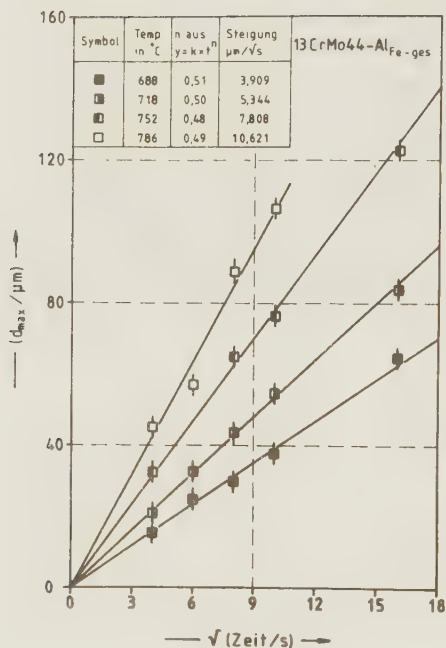


Abb. 50:

$d_{\max} = f(\sqrt{t})$ für Tauchversuche in eisengesättigten Aluminiumschmelzen

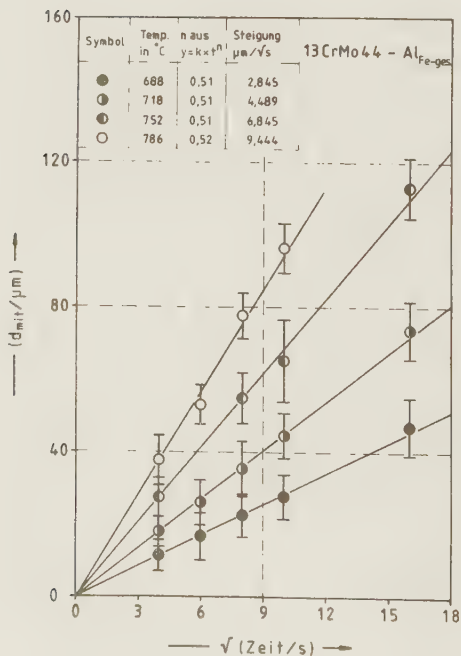


Abb. 51:

$d_{\text{mit}} = f(\sqrt{t})$ für Tauchversuche in eisengesättigten Aluminiumschmelzen

Positionierung dieser Linie eine gewisse Willkür nicht auszuschließen ist. Die Länge der Fehlerbalken der d_{mit} -Werte setzt sich aus diesen $\pm 3\mu\text{m}$ und der Standardabweichung $\pm \sigma$ der d_i -Werte vom jeweiligen d_{mit} -Wert zusammen.

Die Befunde in Kap. 5.3.3.1 und in diesem Kapitel zeigen, daß im Temperaturbereich von $683,5^{\circ}\text{C}$ bis $789,5^{\circ}\text{C}$ das Legierungsschichtwachstum beim Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen bis zu Tauchzeiten von 256 s parabolischen Zeitgesetzen folgt. Dabei wächst sowohl der jeweils maximale als auch der jeweils mittlere Schichtdickenwert parabolisch mit der Zeit.

In den Kapiteln 5.1.1.1 und 5.1.1.3 wird aufgezeigt, daß die Legierungsschicht sowohl aus η -Phase als auch aus θ -Phase besteht. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten k_s -Werte beschreiben das Wachstum beider Phasen. Aufgrund der Anteilverhältnisse an der Legierungsschicht werden sie aber hauptsächlich vom Wachstum der η -Phase bestimmt.

5.3.3.5 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Legierungsschichtwachstums

In Abb. 52 bzw. Abb. 53 sind die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten aus d_{max} - und d_{mit} -Werten der Versuchsreihen in reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Zu jedem k_s -Wert ist neben der Versuchstemperatur die Anzahl der Tauchversuche angegeben, aus deren Dickenwerten er bestimmt wurde. Die Temperaturabhängigkeit der k_s -Werte aus d_{max} - und d_{mit} -Werten ist sowohl im Falle der Versuchsreihen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen als auch im Falle der Versuchsreihen in eisengesättig-

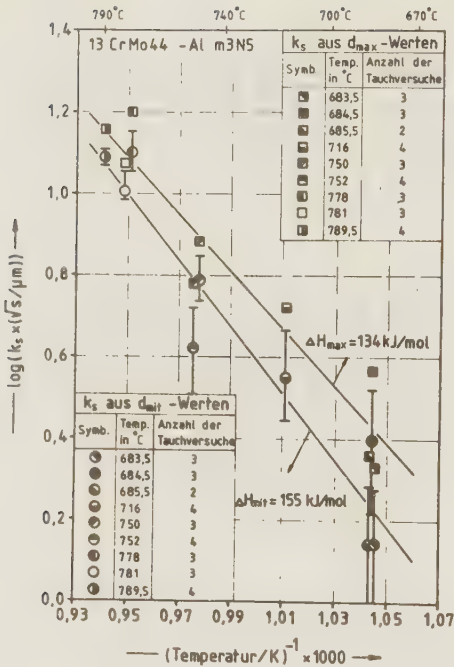


Abb. 52:

Temperaturabhängigkeit der k_s -Werte aus den Versuchsreihen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen

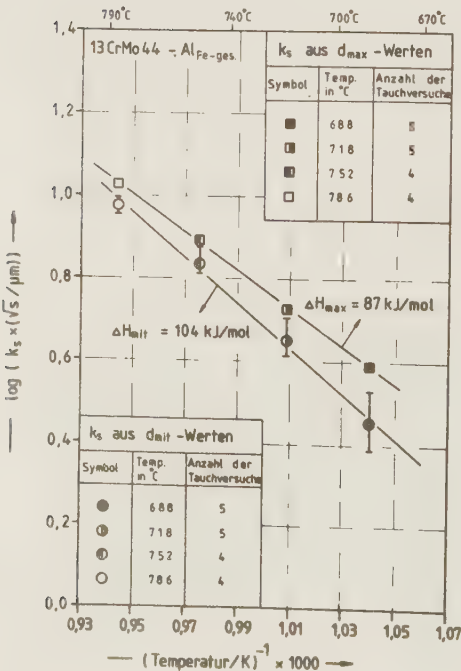


Abb. 53:

Temperaturabhängigkeit der k_s -Werte aus den Versuchsreihen in eisengesättigten Aluminiumschmelzen

ten Aluminiumschmelzen vom Arrheniustyp der Gleichung 2.2. Durch logarithmieren von Gleichung 2.2 erhält man:

$$\log k_s(T) = \log k_s(T_0) - \frac{\Delta H}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (5.13)$$

Man erhält die scheinbare Aktivierungsenergie aus der Steigung der Geraden, die man als Näherungsgerade aus den Wertepaaren ($\log k_{s,i}$, $1/T_i$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vgl. Kap. 4.5) erhält. Bei der Auswertung wurde jedes Wertepaar entsprechend der zugehörigen Anzahl von Tauchversuchen gewichtet. Für vier Fälle wurden scheinbare Aktivierungsenergien bestimmt:

Im Falle der Messungen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen erhält man mit den k_s -Werten, die aus $d_{\max}$ -Werten gewonnen wurden eine scheinbare Aktivierungsenergie von 134 kJ/mol, während man aus den k_s -Werten, die aus d_{mit} -Werten gewonnen wurden eine scheinbare Aktivierungsenergie von 155 kJ/mol erhält, wie aus Abb. 52 zu ersehen ist.

Im Falle der Messungen in eisengesättigten Aluminiumschmelzen erhält man mit den k_s -Werten, die aus $d_{\max}$ -Werten gewonnen wurden eine scheinbare Aktivierungsenergie von 87 kJ/mol, während man aus den k_s -Werten, die aus d_{mit} -Werten gewonnen wurden eine scheinbare Aktivierungsenergie von 104 kJ/mol erhält, wie aus Abb. 53 zu ersehen ist.

Die obere bzw. untere Grenze der Fehlerbalken der k_s -Werte, die aus d_{mit} -Werten bestimmt wurden, wurde aus der Steigung der steilsten bzw. flachsten Geraden erhalten, die man in Abb. 49 und Abb. 51 für die jeweilige Versuchsreihe so legen kann, daß sie gerade noch alle Fehlerbalken der zur Versuchsreihe gehörenden d_{mit} -Werte schneidet.

Die für die scheinbaren Aktivierungsenergien erhaltenen Werte liegen zwischen dem Wert von 170 kJ/mol, den Denner und Jones /61/ aus Tauchversuchen von Reineisen in anfänglich reinen Aluminium-

schmelzen erhielten, und dem Wert von 27 kJ/mol, den Heumann und Dittrich /46/ aus Tauchversuchen von Reineisen in eisengesättigten Aluminiumschmelzen erhielten. Nach den Ergebnissen in Kap. 5.3.3.2 und in diesem Kapitel ist klar, daß ein Teil des Unterschiedes zwischen diesen beiden Werten - etwa 20 kJ/mol - daher rührt, daß Denner und Jones /61/ Schichtdickenmittelwerte auswerteten, während Heumann und Dittrich /46/ nur die Stellen maximaler Schichtdicken zur Auswertung verwendeten.

Die mit Hilfe der d_{mit} -Werte aus den Versuchen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen bestimmte Aktivierungsenergie von 155 kJ/mol liegt in der Nähe des Wertes, den Denner und Jones /61/ angeben. Die mit Hilfe der d_{max} -Werte aus den Versuchen in eisengesättigten Aluminiumschmelzen erhaltene Aktivierungsenergie von 87 kJ/mol ist zwar deutlich kleiner, sie ist jedoch immer noch wesentlich größer als der Wert, der aus den Daten von Heumann und Dittrich /46/ erhalten wird. In diesem Zusammenhang kann noch auf die Temperaturbereiche in denen die jeweiligen Untersuchungen durchgeführt wurden hingewiesen werden. Der Temperaturbereich der vorliegenden Arbeit (683°C - 790°C) entspricht in etwa dem Temperaturbereich (673°C - 826°C), in dem Denner und Jones /61/ ihre Untersuchungen durchführten. Heumann und Dittrich verfolgten die Reaktion bei 715°C, 846°C und 944°C. Die beiden oberen Temperaturen überschreiten die Grenzen der beiden erstgenannten Temperaturbereiche deutlich.

5.3.4 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus einem Tauchversuch in einer eisengesättigten Aluminiumschmelze bei 786°C

Im Folgenden soll die Größenordnung von mittleren Diffusionskoeffizienten in Richtung der c-Achse des orthorhombischen Gitters der η -Phase unter den Bedingungen des Tauchaluminierens abgeschätzt werden. Vereinfachend wird angenommen, daß die gesamte Legierungsschicht aus η -Phase besteht. Weiter wird angenommen, daß die Schicht eine gleichmäßige Dicke aufweist, die

dem d_{f1} -Wert entspricht ($d_{f1} = 322\mu\text{m}$). In Abb. 54 ist der Konzentrationsverlauf über dem Ort dargestellt, den man mit diesen Annahmen nach dem Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in eisengesättigten Aluminiumschmelzen bei einer Reaktionstemperatur von 786°C und einer Reaktionszeit von 900 s erhält. Laut Zustandsdiagramm (Abb. 4) beträgt die Aluminiumkonzentration in einer η -Phase, die im Gleichgewicht mit der θ -Phase steht 72 Atomprozent. Die Aluminiumkonzentration einer η -Phase, die im Gleichgewicht mit der ξ -Phase steht beträgt 70 Atomprozent. Die Auswertung eines Interdiffusionskoeffizienten erfolgt nach dem Verfahren von Matano, welches in den Lehrbüchern /z.B. 19/ beschrieben ist. Die Matanoebene ist in Abb. 54 eingezeichnet und mit M markiert. Es wird ein Interdiffusionskoeffizient für eine Aluminiumkonzentration von etwa 70,7 Atomprozent Aluminium bestimmt, das ist die Aluminiumkonzentration bei der die $x(c)$ -Linie die Matanoebene schneidet. Für $\tilde{D}$ (70,7 Atom-% Al) gilt:

$$\tilde{D}_{70,7} = \frac{1}{2 \cdot t \cdot (dc/dx)_{70,7}} \cdot \int_0^{70,7} x \, dc \quad (5.14)$$

mit:

t : Reaktionszeit

$(dc/dx)_{70,7}$: Steigung der $c(x)$ -Kurve bei einer Aluminiumkonzentration von 70,7 Atomprozent. (Aus Abb. 54 erhält man: 2 Atomprozent/322 μm)

70,7

$\int_0^{70,7} x \, dc$: Schraffierte Fläche in Abb. 54. (Man erhält: 6330 $\mu\text{m} \cdot$ Atomprozent)

Die Auswertung von Abb. 54 liefert einen Wert für den Interdiffusionskoeffizienten von $5,7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Man erkennt aus Abb. 54, daß sich weder der Wert (dc/dx) noch der Wert des Integrals in Gleichung 5.14 nennenswert ändert, wenn man die Auswertung für einen anderen Konzentrationswert aus dem Existenzbereich der

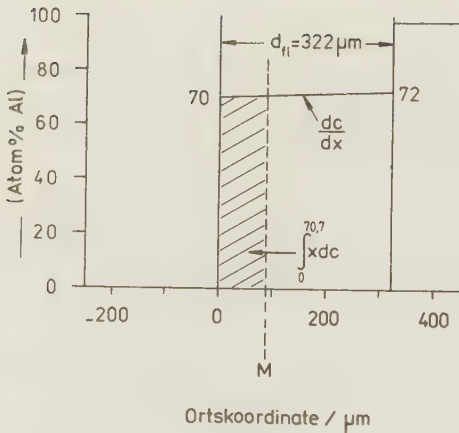


Abb. 54:

Aluminiumkonzentration in Atomprozent über dem Ort (vereinfachende Annahmen aus Kap. 5.3.4); Lage der Matanoebene mit M markiert; Ortsnullpunkt willkürlich in Phasengrenze zwischen Stahl und η -Phase gelegt

η -Phase durchführt. Für den Interdiffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ gilt:

$$\tilde{D} = x_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Al}} + x_{\text{Al}} \cdot D_{\text{Fe}} \quad (5.15)$$

mit:

$x_{\text{Fe}}, x_{\text{Al}}$: Molenbrüche von Eisen und Aluminium

$D_{\text{Al}}, D_{\text{Fe}}$: Komponentendiffusionskoeffizienten von Eisen und Aluminium

Wenn $D_{\text{Fe}} \ll D_{\text{Al}}$, wofür sterische Gründe sprechen (vgl. Kap. 2.2.4), kann man einen mittleren Wert des Komponentendiffusionskoeffizienten des Aluminiums in der η -Phase in Richtung der c -Achse angeben. Man erhält für D_{Al} einen Wert von $2,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Dieser Wert ist von der gleichen Größenordnung wie der Wert, den Heumann und Dittrich /46/ abschätzen. Diese Größenordnung von Diffusionskoeffizienten wird sonst nur in flüssigen Medien gefunden. Sie ist auf die in der η -Phase in großer Zahl vorhandenen strukturellen Leerstellen zurückzuführen.

Die Temperaturabhängigkeit solcher Diffusionskoeffizienten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

5.4 Abhängigkeit der mittleren Breite von η -Kristalliten von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit

Die mittlere Breite b von η -Kristalliten, deren Bestimmung in Kap. 4.4.2 beschrieben ist, hängt wie in den Kap. 5.1.5 und 5.1.6 gezeigt wird weder vom Gefüge der jeweiligen Tauchprobe noch von deren Oberflächenbeschaffenheit ab. Für Tauchversuche von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich eisenfreien Aluminumschmelzen wurde überprüft, wie die mittlere Breite b von η -Kristalliten von der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur abhängt. Hierzu wurden Meßreihen bei 685°C und 781°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 55 dargestellt. Dort ist der natürliche Logarithmus von b gegen den natürlichen Logarithmus der Reaktionszeit aufgetragen.

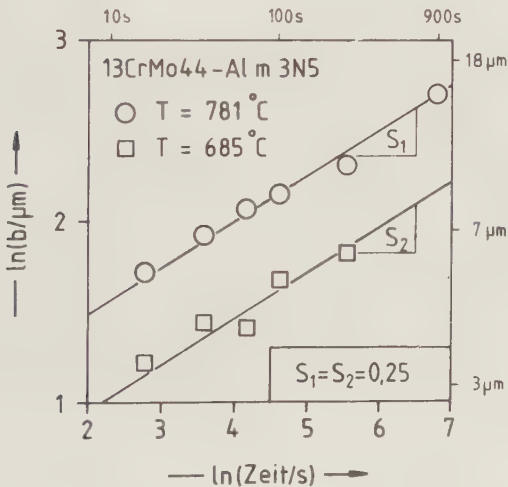


Abb. 55: Abhängigkeit der mittleren Breite von η -Kristalliten von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit

Man findet, daß bei höheren Temperaturen größere Kristallitbreiten auftreten. Das heißt, daß nach der Keimbildung bei höheren Temperaturen größere Kristallitbreiten vorliegen.

Ferner nimmt die mittlere Breite b von η -Kristalliten mit steigender Reaktionszeit zu. Aus den Steigungen der Geraden, die die Meßpunkte in Abb. 55 verbinden findet man:

$$b = b_0(T) \cdot t^{0,25} \quad (5.16)$$

mit:

$b_0(T)$: temperaturabhängige mittlere Breite der
 η -Kristallite nach abgeschlossener Keimbildung

t : Reaktionszeit

Die Kristallitverbreiterung erfolgt senkrecht zur Wachstumsrichtung. Es dürfte sich um einen Vergrößerungsvorgang handeln, der dem der Ostwaldreifung ähnlich ist. Bei der Ostwaldreifung werden $t^{1/3}$ -Gesetze für die Teilchenvergrößerung gefunden / z.B. 11/

Diese sind auch theoretisch verstanden. Wie bei der Ostwaldreifung stellt im vorliegenden Fall die in den Korngrenzen der η -Kristallite gespeicherte Grenzflächenenergie die Triebkraft dieses Vorganges dar, welche sich insgesamt zu verringern trachtet. Diese deutlichen Abhängigkeiten der mittleren Breite der η -Kristallite von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit sind aus der Literatur nicht bekannt.

5.5 Wirkung von zwei Gewichtsprozent Silizium in der Aluminiumschmelze auf das Legierungsschichtwachstum und die Eisenanreicherung in der Schmelze

Um die Wirkung von 2 Gewichtsprozent Silizium in Aluminiumschmelzen auf das Legierungsschichtwachstum und auf die Eisenanreicherung in der Schmelze zu untersuchen, wurden Tauchversuche in einer solchen Schmelze bei 791°C durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen von Tauchversuchen verglichen, die unter gleichen geometrischen Verhältnissen in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen bei 792°C und 780°C durchgeführt wurden. Die Tauchzeiten betrugen zwischen 36 s und 900 s.

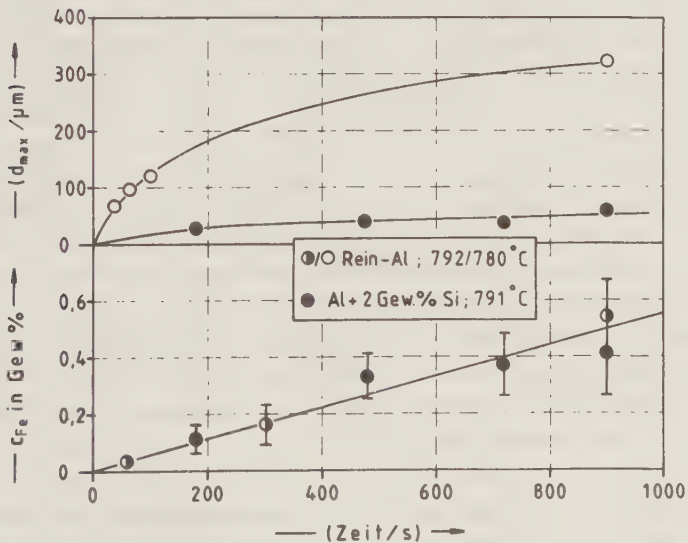


Abb. 56: $d_{\max}$ und c_{Fe} als Funktion der Reaktionszeit aus Tauchversuchen in anfänglich reinen bzw. siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen

Zum Vergleich des Legierungsschichtwachstums wurden $d_{\max}$ -Werte (vgl. Kap. 4.4.1) aus den Tauchversuchen in der anfänglich reinen bzw. siliziumhaltigen Aluminiumschmelze bei 780°C bzw. 791°C bestimmt. Sie sind im oberen Teil der Abb. 56 als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. In der siliziumhaltigen Aluminiumschmelze findet ein deutlich langsames Legierungsschichtwachstum als in der reinen Aluminiumschmelze statt.

In Abb. 35 ist das Aussehen solcher Legierungsschichten nach 900 s bei ähnlichen Temperaturen dargestellt.

Bei Tauchversuchen in anfänglich reinen bzw. siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen bei 792°C bzw. 791°C wurde die Eisenanreicherung in der Schmelze als Funktion der Tauchzeit untersucht. Dazu wurde die Eisenkonzentration in den erstarrten Aluminiumzylindern bestimmt (vgl. Kap. 4.4.3). Die Ergebnisse sind im unteren Teil der Abb. 56 dargestellt. Man findet einen linearen Zusammenhang zwischen der Eisenkonzentration c_{Fe} und der Reaktionszeit t . Dieser ergibt sich nach Gleichung 2.6 bei kleinen Werten des Arguments der Exponentialfunktion aus der bekannten Näherung. Es zeigt sich, daß das langsamere Legierungsschichtwachstum beim Schmelztauchen von 13 CrMo 44 in Aluminiumschmelzen mit zwei Gewichtsprozent Silizium nicht mit einer gleichzeitigen schnelleren Eisenanreicherung einhergeht. Die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung ist im Falle der Verwendung reiner Aluminiumschmelzen gleich groß, wie im Falle der Verwendung von Aluminiumschmelzen mit 2 Gewichtsprozent Silizium. Damit und mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.1.3 ist klar, daß das Silizium bei der Verlangsamung des Legierungsschichtwachstums beim Schmelztauchen von 13 CrMo 44 in Aluminiumschmelzen mit 2 Gewichtsprozent Silizium bei 791°C festkörperseitig wirkt. Dies stellt eine experimentelle Bestätigung der Vermutung von Nicholls /6/ dar. Es trifft nicht zu, daß die Wirkung des Siliziums grundsätzlich in einer Verschnellerung der Eisenanreicherung in der Schmelze zu suchen ist, wie Jones und Denner /15/ vermuten. Dies schließt natürlich nicht aus, daß eine solche Verschnellerung der Eisenanreicherung in Aluminiumschmelzen mit wesentlich höheren Siliziumgehalten er-

folgt. Dem wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nachgegangen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Feuer-aluminieren des niedriglegierten Stahls 13 CrMo 44 in reinen, eisengesättigten bzw. siliziumhaltigen Aluminiumschmelzen im Temperaturbereich von 680°C bis 800°C durchgeführt. Es wurden Untersuchungen zum Aufbau von Feueraluminierschutzschichten und zur Kinetik der Reaktionen beim Tauchaluminieren durchgeführt.

Nach dem Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen wurde gefunden, daß die beim Tauchaluminieren festkörperseitig wachsende Schicht hauptsächlich aus η -Phase (Al_5Fe_2) besteht, deren Kristallite in der aus der Literatur bekannten Weise unregelmäßig und gerichtet wachsen.

Es konnte mittels Elektronenbeugung am TEM gezeigt werden, daß die beim Tauchaluminieren festkörperseitig wachsende Schicht im Bereich der Grenze zur Aluminiumschmelze aus θ -Phase (Al_3Fe) besteht. Dabei bildet sich beim Tauchaluminieren die Grenze zwischen dieser θ -Phase und der Aluminiumschmelze zerklüftet aus. Es handelt sich um eine instabile Grenzfläche, die im Verlauf der Eisendiffusion in Richtung Aluminiumschmelze entsteht.

Die θ -Phase (Al_3Fe) konnte ferner mittels Elektronenbeugung am TEM als Bestandteil des Erstarrungsgefüges des mitausgezogenen und erstarrten Schmelzbadaluminiums nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, daß die Morphologie des Gefüges des äußeren Aluminiumüberzugs von der Erstarrungsgeschwindigkeit des mitausgezogenen Schmelzbadaluminiums abhängt.

Bei der Messung des festkörperseitigen Schichtwachstums nach dem Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen wurde der jeweils maximale Dickenwert und ein Wert für die mittlere Schichtdicke als Funktion der Zeit verfolgt. Für beide Dickenwerte wurden sowohl in anfänglich reinen als auch in eisengesättigten Aluminiumschmelzen parabolische Zeitgesetze gefunden. Nur in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen beobachtete man bei hohen Temperaturen nach langen Tauchzeiten negative Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz, dem die Dickenwerte bei kurzen Versuchszeiten gehorcht hatten. Aus Messungen zur Eisenanreicherung beim Schmelztauchen von 13 CrMo 44 in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen konnte geschlossen werden, daß diese negativen Abweichungen auf die Eisenanreicherung zurückzuführen sind, die sich nach langen Versuchszeiten bei hoher Temperatur entsprechend bemerkbar macht. Das Zeitgesetz der Eisenanreicherung gleicht formal dem Zeitgesetz, daß man bei der Auflösung eines Festkörpers in einer Flüssigkeit erhält. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Eisenanreicherung beim Tauchaluminieren nicht dadurch zustande kommt, daß sich einmal gebildete η -Phase wieder auflöst, sondern daß das Eisen im Verlauf eines Interdiffusionsprozesses in die Schmelze gelangt, in dessen Verlauf auch das festkörperseitige Schichtwachstum erfolgt. Es wurde gefunden, daß beim Schmelztauchen von normalgeglühtem 13 CrMo 44 in anfänglich reinen bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen das Verhältnis von maximalem Dickenwert der festkörperseitig unregelmäßig wachsenden Schicht zu deren mittleren Dickenwert mit steigender Temperatur abnimmt. Dies hatte zur Folge, daß man aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aus dem parabolischen Zeitgesetz für die maximalen Dickenwerte scheinbare Aktivierungsenergien erhielt, die um etwa 20 kJ/mol niedriger lagen als die, die man aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aus dem parabolischen Zeitgesetz für die mittleren Dickenwerte erhielt. Dies kann einen Teil der Diskrepanz erklären, die zwischen Werten für die scheinbare Aktivierungsenergie besteht, die in der Literatur für das parabolische Wachstum der η -Phase bestimmt wurden /46, 61/.

Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen konnte ferner gezeigt werden, daß die unregelmäßige Ausbildung der Phasengrenze zwischen γ -Phase und Stahl nicht daher rührt, daß es sich dabei um eine instabile Grenzfläche handelt, wie in der Literatur vermutet wurde /14/. Es wurde aufgezeigt, daß diese unregelmäßige Ausbildung nicht darauf zurückzuführen ist, daß bevorzugte Keimbildung von γ -Kristalliten auf bestimmten kristallographischen Netzebenen eines polykristallinen Eisensubstrats erfolgt, wie in der Literatur angenommen wurde /50/.

Es wurde aufgezeigt, daß beim Schmelztauchen von 13 CrMo 44 in anfänglich reiner bzw. eisengesättigten Aluminiumschmelzen unterschiedliche Bruttoreaktionen ablaufen. Nach langen Tauchzeiten bei hoher Temperatur nimmt unter sonst gleichen Tauchbedingungen im Falle des Schmelztauchens in anfänglich reiner Aluminiumschmelzen wesentlich mehr Eisen an der Bruttoreaktion teil als im Falle des Schmelztauchens in eisengesättigter Aluminiumschmelzen. Nur ein Drittel dieses Eisens findet man im Falle des Schmelztauchens in anfänglich eisenfreier Aluminiumschmelze in der Reaktionsschicht wieder, zwei Drittel lassen sich in der Schmelze nachweisen. Beim Schmelztauchen in eisengesättigter Aluminiumschmelze wird nahezu das gesamte an der Bruttoreaktion teilnehmende Eisen zur Reaktionsschichtbildung verbraucht.

Es konnte gezeigt werden, daß die mittlere Breite der γ -Kristallite von der Reaktionstemperatur abhängt und mit steigender Reaktionszeit senkrecht zur Wachstumsrichtung der Reaktionsschicht zunimmt.

In Reaktionsschichten aus Tauchversuchen mit langer Reaktionszeiten bei hoher Temperatur wurden Hinweise auf wachstums-
spannungsabbauprozesse gefunden. Dabei konnten in solchen Schichten keine abgeplatzten Stellen gefunden werden. Es ist unzutreffend, daß in anfänglich reinen Aluminiumschmelzen die negativen Abweichungen nach langen Tauchzeiten bei hoher

Temperatur vom parabolischen Zeitgesetz für das Schichtwachstum bei kurzen Zeiten auf Abplatzvorgänge zurückzuführen sind, wie in der Literatur vermutet wurde /61/.

Im Falle des Schmelztauchens von 13 CrMo 44 in Aluminiumschmelzen mit zwei Gewichtsprozent Silizium bestand die schichtverkleinernde Wirkung des Siliziums darin, daß es sich in die Reaktionsschicht einbaute und deren Transporteigenschaften verschlechterte. Die Geschwindigkeit der Eisenanreicherung in dieser Schmelze war dabei nicht verschieden von der Geschwindigkeit der Eisenanreicherung in siliziumfreien Aluminiumschmelzen.

7. Literaturverzeichnis:

- / 1/ D. Horstmann, Stahl und Eisen 77 (1957), 359
- / 2/ D. Horstmann, Stahl und Eisen 77 (1957), 435
- / 3/ D. Horstmann, Stahl und Eisen 79 (1959), 1869
- / 4/ H. Lepand, Stahl und Eisen 83 (1963), 1191
- / 5/ D. Horstmann, Stahl und Eisen 83 (1963), 1192
- / 6/ J.E. Nicholls, Corr. Techn. 11 (1964), 16
- / 7/ S.G. Denner, R.D. Jones, R.J. Thomas,
Iron and Steel Int. 48 (1975), 241
- / 8/ K.-A. van Oeteren: Korrosionsschutz durch Beschich-
tungsstoffe Band 1, Carl Hanser Verl., München 1980
- / 9/ P. Maaß, P. Peißker: Korrosionsschutz, VEB Dtsch. Verl.
f. Grundstoffind., Leipzig 1982
- /10/ H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle, 2. Auflage,
Springer-Verlag, Berlin 1979
- /11/ B. Ilschner: Werkstoffwissenschaften, Springer-Verlag,
Berlin 1982
- /12/ R.A. Legault, V.P. Pearson, Corrosion NACE (1977),
paper 133
- /13/ H.E. Bühler, S. Baumgartl, L. Meyer, G. Morck,
A. Nikoleizig, G. Robusch: Prakt. Metallogr. 14
(1977), 341
- /14/ A. Rahmel, W. Schwenk: Korrosion und Korrosionsschutz
von Stählen, Verl. Chem., Weinheim 1977
- /15/ R.D. Jones, S.G. Denner, in: Proc. of 10th World
Congress in Metal Finishing, Herausg.: Metal Finishing
Society of Japan, Kyoto 1980

- /16/ A. Knauscher, Neue Hütte 19 (1974), 398
- /17/ G.V. Kidson, J. of Nucl. Mat. 3 (1961), 21
- /18/ G. Tamman, H.J. Rocha, Z. anorg. allg. Chemie 199 (1931), 289
- /19/ H. Schmalzried: Festkörperreaktionen, Verl. Chem. Weinheim 1971
- /20/ J. Maas, G. Bastin, F. Loo, R. Metselar, Z. Metallkde. 74 (1983), 294
- /21/ G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verl. Chem. , Weinheim 1982
- /22/ H. Wever, in: Eigenschaften metallischer Schmelzen, DGM, Oberursel 1981
- /23/ J.D. Harrison, C. Wagner, Acta Met. 7 (1959), 722
- /24/ U.R. Evans, in: Symposium on Internal Stresses in Met. and Alloys (S. 291), London 15.-16.10.1947
- /25/ U.R. Evans, Trans. electrochem. Soc. 91 (1947), 547
- /26/ J. Stringer, Corr. Sci. 10 (1970), 513
- /27/ M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill, New York 1958
- /28/ K. Schubert, U. Rösler, K. Anderko, L. Härle, Naturwiss. 40 (1953), 437
- /29/ P.J. Black, Acta Cryst. 43 (1955), 175
- /30/ L.F. Mondolfo: Aluminum Alloys: Structure and properties, Butterworths, London 1976
- /31/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 71 (1980), 765
- /32/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 72 (1981), 569
- /33/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 72 (1981), 707
- /34/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 73 (1982), 111

- /35/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 73 (1982), 502
- /36/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 74 (1983), 705
- /37/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 75 (1984), 161
- /38/ W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallkde. 75 (1984), 432
- /39/ M. Beckert, H. Klemm: Handbuch der metallographischen
Ätzverfahren, VEB Dtsch. Verl. für Grundstoffind.,
Leipzig 1976
- /40/ D. Merz, in: Praktische Metallographie, Sonderband 4,
Herausg.: F. Jeglitsch und G. Petzow, Dr. Riederer-Verl.
GmbH, Stuttgart 1975
- /41/ V.G. Rivlin, G.V. Raynor, Int.Met.Rev. 26 (1981), 133
- /42/ E. Gebhardt, W. Obrowski, Z. Metallkde. 44 (1953), 154
- /43/ K.G. Coburn, Met. Eng. Quart. 4 (1964), 54
- /44/ A. Hrbek, Hutnicke Listy 15 (1960), 379
- /45/ G. Gürtler, K. Sagel, Z. Metallkde. 46 (1955), 738
- /46/ T. Heumann, S. Dittrich, Z. Metallkde. 50 (1959), 617
- /47/ Y. Ueda, M. Niinomi, J. Jap. Inst. Met. 42 (1978), 543
- /48/ L. Meyer, H.-E. Bühler, Aluminium 43 (1967), 733
- /49/ G.-U. Schlosser, A. Knauscher: Feueraluminisiertes
Stahlband - Tauchbedingungen, Überzugsaufbau und
Umformverhalten, VEB Dtsch. Verl. f. Grundstoffind.,
Leipzig 1977
- /50/ S.C. Kwon, J.Y. Lee, Can. Met. Quart. 20 (1981), 351
- /51/ G. Langenscheid, G. Klein, Prakt. Metallogr. 14
(1977), 251
- /52/ V.R. Ryabov, V.J. Yumatova, V.F. Grabin, A.P. Butnik,
Prot. Coatings on Met. 4 (1972), 98

- /53/ N. Komatsu, M. Nakamura, H. Fujita, J. Jap. Inst.
Light Met. 18 (1968), 467
- /54/ D.O. Gittings, D.H. Rowland, J.O. Mack, Trans. A.S.M. 43
(1951), 587
- /55/ Y. Ueda, M. Niinomi, J. Jap. Foundr. Soc. 50 (1978), 506
- /56/ V.N. Eremenko, J.V. Matanson, V.J. Dybkov, V.R. Ryabov,
Avt. Svarka 27 (1974), 5
- /57/ N. Komatsu, M. Nakamura, H. Fujita, J. Jap. Inst.
Light Met. 18 (1968), 474
- /58/ J.B. Darby, D.B. Jugle, O.J. Kleppa, Trans. Met. Soc.
AIME 227 (1963), 179
- /59/ M. Niinomi, Y. Suzuki, Y. Ueda, J. Jap. Inst. Met. 45
(1981), 416
- /60/ S.G. Denner, R.D. Jones, J. Mat. Sci. 11 (1976), 1777
- /61/ S.G. Denner, R.D. Jones, Met. Techn. 4 (1977), 167
- /62/ A.N. Kapoor, A.B. Chatterja, B.R. Nijhawan,
Trans. Ind. Inst. Met. 9 (1955), 167
- /63/ A. Gieriek, L. Bajka, Giesserei 64 (1977), 391
- /64/ W. Domke: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung,
4. Auflage, Girardet, Essen 1971
- /65/ M.v. Heimendahl: Einführung in die Elektronenmikroskopie,
Vieweg, Braunschweig 1970
- /66/ J. Friedrich, Studienarbeit, Erlangen, 1984
- /67/ Handbook of Chemistry and Physics, herausgegeben von:
R.C. Weast, CRC Press, Cleveland 1974
- /68/ W. Dresel, Studienarbeit, Erlangen, 1984
- /69/ W. Kachler, Studienarbeit, Erlangen, 1983
- /70/ M.R. Spiegel: Statistik, McGraw-Hill, Düsseldorf 1976
- /71/ J. Senatorski, Wear 31 (1975) 1

Herrn Professor Dr. H. Kaesche danke ich für
die Übertragung der vorliegenden Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Dr. W. Auer für seine
stete Diskussionsbereitschaft sowie allen
Mitarbeitern, die mich unterstützt haben.

Lebenslauf

Name : Gunther Eggeler

Geburtstag : 17.9.1956

Geburtsort : Mülheim a.d. Ruhr

Eltern : Ewald Eggeler und Lydia Eggeler,
geb. Wetzlinger

Familienstand : verheiratet,
Ehefrau Gabriele, geb. Renker

Bildungs- und
Berufsweg : 1963 - 1965 Grundschule Mülheim a.d. Ruhr
1965 - 1966 Grundschule Erlangen
1966 - 1975 Ohm-Gymnasium Erlangen
1975 - 1980 Studium der Werkstoffwissen-
schaften an der Technischen
Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
1979 - 1980 Diplomarbeit am Institut für
Werkstoffwissenschaften I:
Allgemeine Werkstoffeigenschaften
(Lehrstuhl Prof. Dr. B. Ilschner)
ab 1.10.1980 Promotion am Institut für
Werkstoffwissenschaften IV:
Korrosion und Oberflächentechnik
(Lehrstuhl Prof. Dr. H. Kaesche)
ab 1.10.1982 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines Akademischen Rates auf
Zeit

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen